

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN  
TE AMSTERDAM

---

PROCEEDINGS

VOLUME XXXIV

No. 9

President: J. VAN DER HOEVE.

Secretary: B. BROUWER

---

CONTENTS

W. H. KEESEM, A. BIJL and Miss H. VAN DER HORST: "Determination of the boiling points and the vapour-pressure curves of normal hydrogen and of para-hydrogen. The normal boiling point of normal hydrogen as a basic point in thermometry", p. 1223.

JEAN BECQUEUREL, W. J. DE HAAS et J. VAN DEN HANDEL: "Sur le pouvoir rotatoire paramagnétique. aux très basses températures, du nitrate double de cérium et de magnésium et de deux minéraux contenant du manganèse (spessartite et dialogite)", p. 1231.

C. J. GORTER and W. J. DE HAAS; "Even and odd numbers of electrons; the susceptibilities of praseodymium and neodymium sulphate-octahydrate at low temperatures", p. 1243.

C. J. GORTER, W. J. DE HAAS and J. VAN DEN HANDEL: "The susceptibilities of cerium-chloride and praseodymiumsulphate at low temperatures", p. 1249.

C. J. GORTER, W. J. DE HAAS and J. VAN DEN HANDEL: "On the assumed paramagnetic anomaly of nickel sulphate-heptahydrate at low temperatures and on the types of deviation from the law of CURIE-WEISS at low temperatures", p. 1254.

L. S. ORNSTEIN und B. BAARS: "Mittlere freie Weglänge. Anregungswahrscheinlichkeit und Anregungsfunktion in Natrium dampf", p. 1259.

W. VAN DER WOUDE: "Ueber eine algebraische Aufgabe bei der Reduktion von algebraischen Integralen auftretend", p. 1264.

H. R. KRUYT and A. H. A. DE WILLIGEN: "The Coacervation of Gelatin and Chondroitin Sulphuric Acid", p. 1271.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: "On some special cases of osmosis in binary systems", p. 1282.

J. BÖESEKEN and R. ENGELBERTS: "The Formation of cis-cis-Musconic Acid and Phenooquinone in the Oxidation of Phenol with Per acetic Acid", p. 1292.

J. A. SCHOUTEN und D. VAN DANTZIG: "Ueber unitäre Geometrien konstanter Krümmung". (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE), p. 1293.

F. M. PENNING: "Anomalous variations of the sparking potential as a function of  $p_0$ ". (Communicated by Prof. G. HOLST), p. 1305.

C. A. CROMMELIN, W. J. BIJLEVELD and E. G. BROWN: "Vapour tensions, critical point and triple point of carbon monoxide". (Communicated by Prof. W. H. KESOM), p. 1314.

A. SMITS und E. BELJAARS: "Die Komplexität des Arsentrioxyds. II". (Communicated by Prof. J. D. VAN DER WAALS), p. 1318.

A. SMITS, J. L. MEYERING und M. A. KAMERMANS: "Die Komplexität des Aluminium-chlorids" I. (Communicated by Prof. J. D. VAN DER WAALS), p. 1327.

M. J. SIRKS: "Plasmatic influences upon the inheritance in Vicia Faba. III. The elimination of a definite factor (variegated) as caused by the type of plasm". (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE), p. 1340.

A. A. STHEEMAN: "The conditions of activation of washed zymin, III". (Communicated by Prof. A. J. KLUYVER), p. 1347.

**Physics.** — *Determination of the boiling points and the vapour-pressure curves of normal hydrogen and of para-hydrogen. The normal boiling point of normal hydrogen as a basic point in thermometry.* By W. H. KEESEM, A. BIJL and Miss H. VAN DER HORST. (Comm. No. 217a of the Physical Laboratory, Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

§ 1. *Introduction.* When BONHOEFFER and HARTECK<sup>1)</sup> had shown, that the ordinary hydrogen is a mixture of ortho- and para-hydrogen, and also indicated a way to prepare almost pure para-hydrogen, it became of interest, to determine exactly the differences between the two kinds of hydrogen. Also it should be examined, if the boiling point of normal hydrogen (i.e. a mixture of para- and ortho-hydrogen in such proportions that it is in equilibrium at room temperature), is suited as a basic point for the temperature scale. Already in December 1929 we made preliminary measurements with the aid of Pt-thermometers which had been calibrated with the helium thermometer. It proved to be better, however, to repeat these determinations with the helium thermometer.

§ 2. *Preparation of the hydrogen.* The normal hydrogen used in the vapour-pressure apparatus was obtained by evaporating liquid hydrogen. The hydrogen had been in the liquid state for no longer than an hour, and kept at room temperature some days after that, so that we were quite sure that the hydrogen had its normal composition.

The para-hydrogen was prepared after BONHOEFFER and HARTECK's method<sup>1)</sup> by adsorption of normal hydrogen at the temperature of liquid hydrogen. The composition of the mixture of para- and ortho-hydrogen was determined by measuring the heat conductivity after SCHLEIERMACHER's method. We found it advantageous to fix the current to a certain value, and then to measure the resistance of the tungsten wire, which was mounted in a glass tube, immersed in liquid hydrogen.

The resistance of the wire was, in normal hydrogen,  $37.10 \Omega$ , in hydrogen that had been adsorbed the resistance decreased, and reached at last the value  $31.35 \Omega$ . We accepted, that the transformation was complete then.

We used first chabazite to adsorb the hydrogen. To reach the minimum resistance of the wire, the hydrogen had to be adsorbed during  $2^{h}45^{min}$ . We replaced the chabazite by charcoal, but it did not increase the velocity of the transformation. When using norit, we reached a smaller time of transformation, namely  $1^{h}40^{min}$ . We did not succeed in finding a coal, that

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER and P. HARTECK, Z. Phys. Chem. B. 4, 113, 1929.

was so activated, that the transformation took place in so short a time, as BONHOEFFER and HARTECK indicate (20 min.).

The para-hydrogen was prepared on the day of the measurements, or on the day before. The composition was always checked by means of the thermal conductivity. In some cases the hydrogen still contained a few procents of ortho-hydrogen. If so, a correction was applied.

§ 3. *Thermometers and vapour-pressure apparatus.* The measurements were made successively with two helium thermometers, one with the

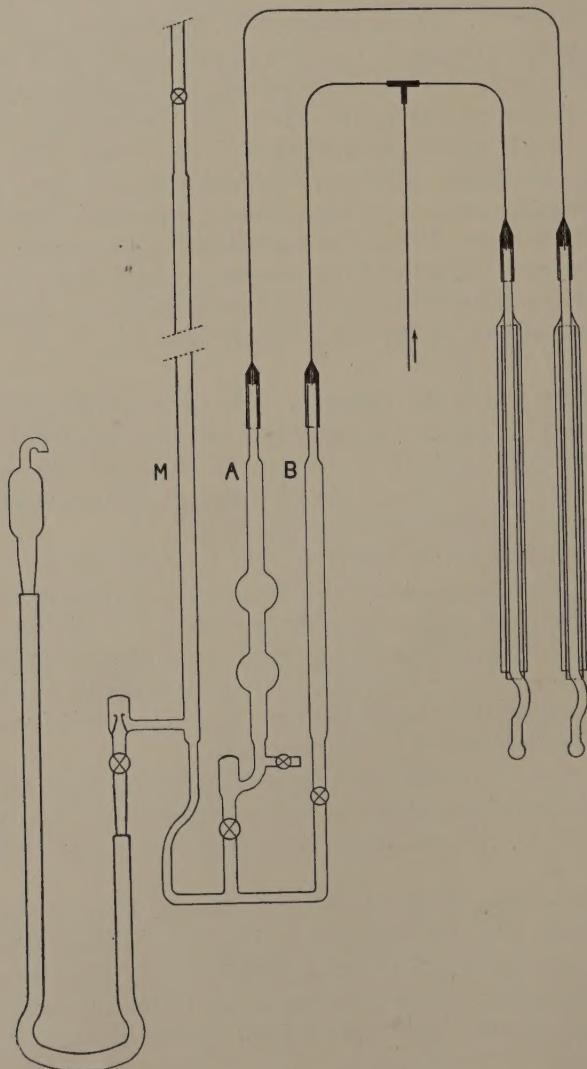


Fig. 1.

reservoir  $T_g$  (355 cc.) and one with the reservoir  $T_4$  (108 cc.). These thermometers have been described already<sup>1</sup>). Both the thermometers had a new filling, and the fundamental pressure coefficient was determined again. The result was for both thermometers:

$$\alpha_{nHe} = 0.0036609^2).$$

The differential vapour pressure apparatus (Fig. 1) may be described as a combination of two vapour pressure apparatus of the ordinary Leiden pattern<sup>3</sup>) so that they have one leg of the manometer ( $M$ ) in common. In this way the vapour-pressure difference of two substances at the same temperature is measured more accurately.

The reservoirs were from 10 to 25 cm below the level of the liquid hydrogen of the bath. By a double stirrer uniformity in temperature of the liquid was established. In consequence of the small density of the hydrogen temperature differences, that could arise by hydrostatic pressure-differences, did not come into account.

§ 4. *Results.* The results of the measurements with the large helium thermometer can be represented by the formulas:

For normal hydrogen:

$$t = -252.756 + 0.00444 (p - 760) - 5.0 \times 10^{-6} (p - 760)^2, \quad (I)$$

and for para-hydrogen:

$$t = -252.874 + 0.00450 (p - 760) - 4.4 \times 10^{-6} (p - 760)^2. \quad (II)$$

In table I we give the results of the measurements. The two last columns give the differences between the observed temperature and the temperatures derived from the formulas I and II.

The measurements with the small helium thermometer are represented best by the following formulas:

normal hydrogen:

$$t = -252.750 + 0.00436 (p - 760) - 5.0 \times 10^{-6} (p - 760)^2. \quad (Ia)$$

para-hydrogen:

$$t = -252.867 + 0.00447 (p - 760) - 5.2 \times 10^{-6} (p - 760)^2. \quad (IIa)$$

Table II contains the results.

<sup>1)</sup> W. H. KEESEM and Miss H. VAN DER HORST, Comm. Leiden N°. 188a. These Proceedings. **30**, 970, 1927.

<sup>2)</sup> This value differs somewhat from that, published in Comm. No. 188a. The cause of this difference has not yet been sufficiently investigated. A later communication will deal on new measurements of this pressure coefficient.

<sup>3)</sup> Cf. H. KAMERLINGH ONNES and C. BRAAK. Comm. Leiden No. 107a. These Proc. **11**, 1908, 333. Cf. further: G. HOLST, Comm. Leiden No. 144c.

TABLE I.

Vapour pressures of normal and of para-hydrogen.						
Date	N°	$t$ °C	$p$ (normal H <sub>2</sub> ) mm Hg.	$p$ (para H <sub>2</sub> ) mm Hg.	$t_{obs} - t$ (I)	$t_{obs} - t$ (II)
26—2—31	1	— 252.504	820.5	849.6	+ 0.002	+ 0.002
13—3—31	1	— 252.721	767.4	795.7	+ 0.002	— 0.002
	2	— 252.811	745.9	771.8	+ 0.009	+ 0.010
	3	— 252.927	723.3	749.2	— 0.001	— 0.004
	4	— 253.029	702.3	726.6	0.000	0.000
21—3—31	1	— 253.699	772.9	800.2	0.000	+ 0.001
	2	— 252.600	795.4	824.2	+ 0.004	+ 0.003
	3	— 252.872	734.3	759.9	+ 0.001	+ 0.002
	4	— 252.699	774.5	800.8	— 0.006	— 0.001
5—5—31	1	— 252.625	789.9	818.8	+ 0.003	0.000
	2	— 252.744	764.1	791.2	— 0.006	— 0.006
12—5—31	1	— 252.823	745.4	772.3	— 0.001	— 0.003
	2	— 252.918	725.3	751.3	— 0.002	— 0.004

TABLE II.

Vapour pressures of normal and of para-hydrogen.						
Date	N°	$t$ °C	$p$ (normal H <sub>2</sub> ) mm Hg.	$p$ (para H <sub>2</sub> ) mm Hg.	$t_{obs} - t$ (Ia)	$t_{obs} - t$ (IIa)
1—7—31	1	— 252.671	778.2	805.5	+ 0.001	+ 0.003
7—7—31	1	— 252.685	774.9	802.3	+ 0.001	+ 0.003
	2	— 252.775	753.4	780.3	+ 0.003	+ 0.003
	3	— 252.864	734.8	761.5	— 0.001	— 0.004
	4	— 252.954	715.6	741.4	— 0.001	— 0.002
13—7—31	1	— 252.628	789.4	818.1	— 0.002	— 0.003
	2	— 252.712	769.1	796.7	— 0.001	— 0.002

As a mean of all the measurements we take:

For normal hydrogen:

$$t = - 252.754 + 0.00441 (p - 760) - 5.0 \times 10^{-6} (p - 760)^2,$$

For para-hydrogen:

$$t = -252.871 + 0.00449(p - 760) - 4.6 \times 10^{-6}(p - 760)^2.$$

The difference between the calculated temperature and the observed temperature nowhere exceeds  $0.01^\circ\text{ C.}$

We find:

Normal boiling point of normal hydrogen:  $t = -252.754^\circ\text{ C.}$

" " " of para-hydrogen:  $t = -252.871^\circ\text{ C.}$

For the correction to the Celsius-Avogadro scale we used:  $-0.038^\circ.$

§ 5. *Comparison with previous results.* At the temperatures of liquid hydrogen neither the thermal expansion of the glass, nor the noxious volume of the thermometer still has a great influence on the determination of the temperature. So one should expect, that the differences that occur in temperature determination, will have their principal cause in differences of the pressure-coefficient used.

At Leiden already three determinations of the boiling point of hydrogen have been done. The first determination was carried out by KAMERLINGH ONNES and KEESOM<sup>1)</sup>, with the aid of a platinum thermometer, compared with the hydrogen thermometer. As pressure coefficient  $a_{nH_2} = 0.0036626$  was used. The result was:  $-252.76^\circ\text{ C.}$

CATH<sup>2)</sup> and later PALACIOS and KAMERLINGH ONNES<sup>3)</sup> made determinations with the helium thermometer. They used as pressure coefficient  $a_{nHe} = 0.0036614$ , and gave the values:  $-252.70^\circ\text{ C.}$ ,  $-252.74^\circ\text{ C.}$  respectively.

To compare these results with the result now obtained, to all these values a correction of  $+0.006^\circ\text{ C.}$  has to be applied, because another coefficient of thermal expansion of the glass was accepted<sup>4)</sup>.

Further the two last determinations must be recalculated with the pressure coefficient:  $a_{nHe} = 0.0036609$  (cf § 3).

The results become:

KAMERLINGH ONNES and KEESOM:  $-252.754^\circ\text{ C.}$

CATH:  $-252.729^\circ\text{ C.}$

PALACIOS and KAMERLINGH ONNES:  $-252.769^\circ\text{ C.}$

Our new determination for normal hydrogen concurs well with them.

<sup>1)</sup> H. KAMERLINGH ONNES and W. H. KEESOM, Comm. Leiden No. 137d. These Proc. 16, 440, 1913. Cf. also H. KAMERLINGH ONNES and G. HOLST, Comm. Leiden No. 141a. These Proc. 17, 501, 1914.

<sup>2)</sup> P. G. CATH, Comm. Leiden No. 152a. These Proc. 20, 1155, 1917.

<sup>3)</sup> J. PALACIOS and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden No. 156b. Arch. Néerland. (III A) 6, 31, 1922.

<sup>4)</sup> F. v. AGT and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden No. 176a. These Proc. 28, 667, 1925. W. H. KEESOM and A. BIJL, Comm. Leiden No. 203a. These Proc. 32, 1164, 1929.

At Berlin two measurements had been done; by HENNING<sup>1)</sup> and by HENNING and HEUSE<sup>2)</sup>. They give for the boiling point:  $-252.80^{\circ}$  C. and  $-252.78^{\circ}$  C.

During these measurements, a new determination was published by HEUSE and OTTO<sup>3)</sup> that gives the result:  $-252.780^{\circ}$  C. with  $a_{nHe} = 0.0036606$ .

§ 6. *Velocity of the transformation of hydrogen in the liquid state.* During the measurements we could observe a decreasing of the difference in vapour pressure between normal and para-hydrogen.

This is shown best by the measurements 1 and 4 of 21 — 3 — 31 (Table I) where this difference diminished with 1 mm in 6 hours.

This agrees with a velocity of transformation of 0.5 % pro hour.

We obtained a similar result, by measuring the composition of hydrogen evaporating from a vacuum glass. The composition of the vapour changed 0.4 % pro hour. We may conclude, that the velocity of the transformation of ortho- into para-hydrogen in the liquid state in a glass vessel is about 0.5 % pro hour.

§ 7. *The vapour pressure curve below one atmosphere.* These measurements except those on July 7th were done with the helium thermometer with large reservoir.

The results are given in table III. They agree very well with the earlier determinations for normal hydrogen, made at Leiden<sup>4)</sup>.

At the normal boiling point of normal hydrogen we find a difference in vapour pressure of 27.1 mm, in accordance with BONHOEFFER and HARTECK<sup>5)</sup>.

The following formulas, proper for practical purposes, represent the results within  $0.02^{\circ}$  C.:

Normal hydrogen:

$$t = -260.865 + 1.0619 \cdot 10^3 \log p + 1.7233 \cdot 10^3 \log^2 p \quad (p \text{ in cm}) \quad \dots \quad (A)$$

Para-hydrogen:

$$t = -260.937 + 1.0270 \cdot 10^3 \log p + 1.7303 \cdot 10^3 \log^2 p \quad (p \text{ in cm}) \quad \dots \quad (B)$$

The differences between the temperatures observed, and those derived from A and B, are given in the two last columns of table III.

<sup>1)</sup> F. HENNING, Zeitschr. f. Phys. 5, 264, 1921.

<sup>2)</sup> F. HENNING und W. HEUSE, Zeitschr. f. Phys. 23, 195, 1924.

<sup>3)</sup> W. HEUSE und J. OTTO, Ann. der Phys. (5) 9, 497, 1931.

<sup>4)</sup> H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESEM, loc. cit.; P. G. CATH, loc. cit.; J. PALACIOS und H. KAMERLINGH ONNES, loc. cit.

<sup>5)</sup> BONHOEFFER und HARTECK, loc. cit.

TABLE III.

Vapour pressure of normal and of para-hydrogen.					
Date	$t$ $^{\circ}\text{C}$	$p$ (normal $\text{H}_2$ ) cm Hg.	$p$ (para $\text{H}_2$ ) cm Hg.	$t_{\text{obs}} - t$ (A)	$t_{\text{obs}} - t$ (B)
31-3-31	— 252.754	76.00		+ 0.018	
	— 252.871		76.00		+ 0.019
	— 254.354	45.82	47.75	— 0.008	— 0.007
	— 255.952	25.554	26.696	+ 0.004	+ 0.006
	— 258.715	7.077	7.463	+ 0.003	+ 0.010
	— 257.654	12.256	12.901	+ 0.011	+ 0.011
5-5-31	— 253.762	55.96	58.13	— 0.018	— 0.018
	— 255.761	27.553	28.776	+ 0.000	0.000
12-5-31	— 254.397	45.14	46.96	— 0.007	— 0.006
	— 257.611	12.395	13.078	+ 0.019	+ 0.018
	— 258.688	7.280	7.681	— 0.017	— 0.019
13-7-31	— 254.378	45.75	47.46	— 0.020	— 0.013
	— 255.965	25.459	26.505	+ 0.001	+ 0.008

In table IV we add some interpolated values of the vapour pressures at convenient temperatures.

TABLE IV.

$t$ $^{\circ}\text{C}$	$p$ (normal $\text{H}_2$ ) cm Hg.	$p$ (para $\text{H}_2$ ) cm Hg.
— 253.0	70.82	73.29
— 254.0	51.55	53.45
— 255.0	36.50	38.17
— 256.0	25.05	26.17
— 257.0	16.67	17.40
— 258.0	10.35	10.87

§ 8. Conclusion. The boiling point of normal hydrogen can be used as a basic point. As according to § 6 the normal boiling point of hydrogen in a glass vessel changes about 0.0008 degree per hour, we conclude that

there is no objection against using the normal boiling point of normal hydrogen as a basic point in thermometry, to an accuracy of 0.005 degree, if the boiling point is taken in a glass vessel less than 6 hours after liquefaction (provided one starts from normal hydrogen). Moreover care has to be taken for the total absence of such substances, that might catalyse the transformation.

We express here our cordial thanks to Mr. B. G. DAMMERS and Mr. J. M. H. VAN MIERLO, phil. cand., for their valuable assistance at the measurements.

#### *Summary.*

A new determination of the normal boiling points of normal and of para-hydrogen with a helium thermometer is given.

The result is: normal boiling point of normal hydrogen:  $-252.754^{\circ}$  C., normal boiling point of para-hydrogen:  $-252.871^{\circ}$  C.

There is no objection against using the normal boiling point of hydrogen as a basic point in thermometry.

The vapour pressure below 1 atm. is measured and expressed in a formula.

**Physics.** — *Sur le pouvoir rotatoire paramagnétique, aux très basses températures, du nitrate double de cérium et de magnésium et de deux minéraux contenant du manganèse (spessartite et dialogite).*  
Par MM. JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS et J. VAN DEN HANDEL.  
(Communication N°. 218a from the physical laboratory, Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

### I. Rappel de travaux antérieurs.

Il a été établi, dans divers mémoires, que les minéraux contenant des terres rares présentent dans un champ magnétique un pouvoir rotatoire d'origine paramagnétique qui croît lorsque la température s'abaisse<sup>1)</sup>, et qui aux très basses températures tend vers une valeur de saturation à mesure que l'intensité du champ magnétique augmente<sup>2)</sup>. En particulier deux minéraux, la tysonite et la parisite, donnent des rotations colossales certainement dues au cérium : la rotation observée suivant l'axe optique s'exprime par une loi en forme de tangente hyperbolique<sup>3)</sup>

$$\varrho = \varrho_{\infty(\lambda, T)} \operatorname{tghyp} \frac{\mu H}{k T}$$

( $\varrho_{\infty(\lambda, T)}$  rotation à saturation, fonction de la longueur d'onde et de la température,  $k$  constante de BOLTZMANN,  $T$  température absolue,  $H$  intensité du champ).

Le moment magnétique actif  $\mu$  est, pour ces deux cristaux, très voisin du magnéton de BOHR.

Dans le cas de la tysonite, il y a été possible aussi de déterminer la rotation paramagnétique suivant des directions normales à l'axe optique<sup>4)</sup> ; on trouve encore une loi en forme de tangente hyperbolique, mais avec

<sup>1)</sup> JEAN BECQUEREL, Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 143 (2 décembre 1906), le Radium t. IV, p. 56 et 57 (1907); t. V p. 17 (1908). JEAN BECQUEREL et H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden No. 103. R. LADENBURG, Zeitschr. f. Phys. t. 34 (1925) p. 898; t. 46 (1927) p. 168.

<sup>2)</sup> JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden No. 193a (1928); 199a et 199b (1929).

<sup>3)</sup> Le xénotime donne une rotation qui obéit à une loi du même type, mais plus complexe. JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden 204a (1929); H. A. KRAMERS, Comm. Leiden Suppl. No. 68b (1929); H. A. KRAMERS et JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden Suppl. No. 68c (1929); JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS et H. A. KRAMERS, Comm. Leiden 204b (1929).

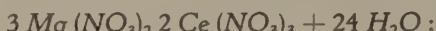
<sup>4)</sup> JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden No. 191c et No. 211a. JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden 211b et 211c.

une anisotropie magnéto-optique: suivant les axes binaires de première et de deuxième espèce, les moments magnétiques actifs sont respectivement égaux à  $0.68_7$  et  $0.57_2$  magneton, à la température de  $1^{\circ}.7$  K.

Il était intéressant, d'une part de mesurer le pouvoir rotatoire d'un autre cristal contenant du cérium, pour le comparer à celui de la tysonite et de la parisite, et d'autre part de rechercher si des cristaux qui contiennent des éléments appartenant à des groupes paramagnétiques autres que celui des terres rares présentent des effets semblables. Il y a, dans cette voie, matière à des recherches très étendues, d'autant plus que les premiers résultats, qui font l'objet de la présente note, sont surprenants et restent pour le moment inexpliqués.

## II. *Rotation magnétique du nitrate double de cérium et de magnésium.*

Le sel a pour formule chimique



il a été préparé par M. G. URBAIN à qui nous exprimons notre vive reconnaissance.

Ce nitrate double cristallise en tablettes hexagonales. Nous avons fait-nusage d'une lame d'environ 0.7 mm d'épaisseur<sup>1)</sup> normale à l'axe optique, très habilement taillée par MM. STEEG et REUTER.

*Appareils utilisés.* Le polariseur employé est un prisme de Glan: l'analyseur un appareil à pénombre à deux prismes (dispositif de Lippich) et à angle de pénombre variable construit par la firme Winckel—Zeiss. Les mesures ont été faites pour la lumière jaune de l'arc au mercure (longueur d'onde moyenne 5780.1 Å).

L'électro-aimant est un appareil Weiss grand modèle, avec pièces polaires percées de trous de 1 mm de diamètre. Comme dans les expériences antérieures, la distance des pôles a dû être portée à 14 mm, à cause de l'épaisseur du cryostat à hélium (3 tubes). Le champ maximum obtenu est de 26990 g<sup>2</sup>).

La température moyenne à laquelle a été soumis le cristal est de  $1^{\circ}.54_7$  K. Elle est restée suffisamment constante pendant toute la durée des mesures (les variations n'ont pas dépassé  $\pm 0^{\circ}.01$ ).

Les mesures sont relatives au cas où l'axe optique est parallèle au faisceau lumineux et au champ. L'orientation de l'axe optique a été

<sup>1)</sup> Cette épaisseur approximative est celle indiquée par les constructeurs. Nous n'avons pas pu la mesurer avec précision, le cristal, très hygroscopique, ayant été trouvé en déliquescence peu de temps après les expériences.

<sup>2)</sup> Les valeurs de l'intensité du champ en fonction du courant magnétisant ont été déterminées en valeurs relatives par la rotation magnétique de la tysonite à  $20^{\circ}.3$ , et le champ maximum en valeur absolue par la rotation du sulfure de carbone (voir Comm. Leiden N°. 211b, p. 27.)

assurée par une méthode précédemment indiquée (Comm. Leiden N°. 211a p. 9).

*Précision des mesures.* Les mesures ne sont malheureusement pas très précises à cause du peu d'intensité de la lumière : le faisceau doit traverser dans le cryostat 12 parois de verre et 6 couches de liquide ; de plus il avait été nécessaire de protéger la lame contre l'humidité par une couche de laque qui diffusait un peu la lumière. Les erreurs ont pu atteindre  $0^{\circ}.4$  (au maximum) et comme la rotation dans le champ maximum est seulement de  $10^{\circ}$  les erreurs relatives sont assez considérables. Cependant l'imprécision des mesures individuelles a été bien compensée par le grand nombre de mesures (20 valeurs de l'intensité, pour les deux sens du champ), car les erreurs n'ont rien de systématique de sorte qu'en définitive les résultats que nous allons indiquer ne sont pas douteux.

*Résultats des mesures.* Les valeurs absolues des rotations mesurées, correction faite de la rotation due au cryostat, ont été portées en ordonnées sur un diagramme où les abscisses représentent les intensités du champ magnétique (fig. 1).

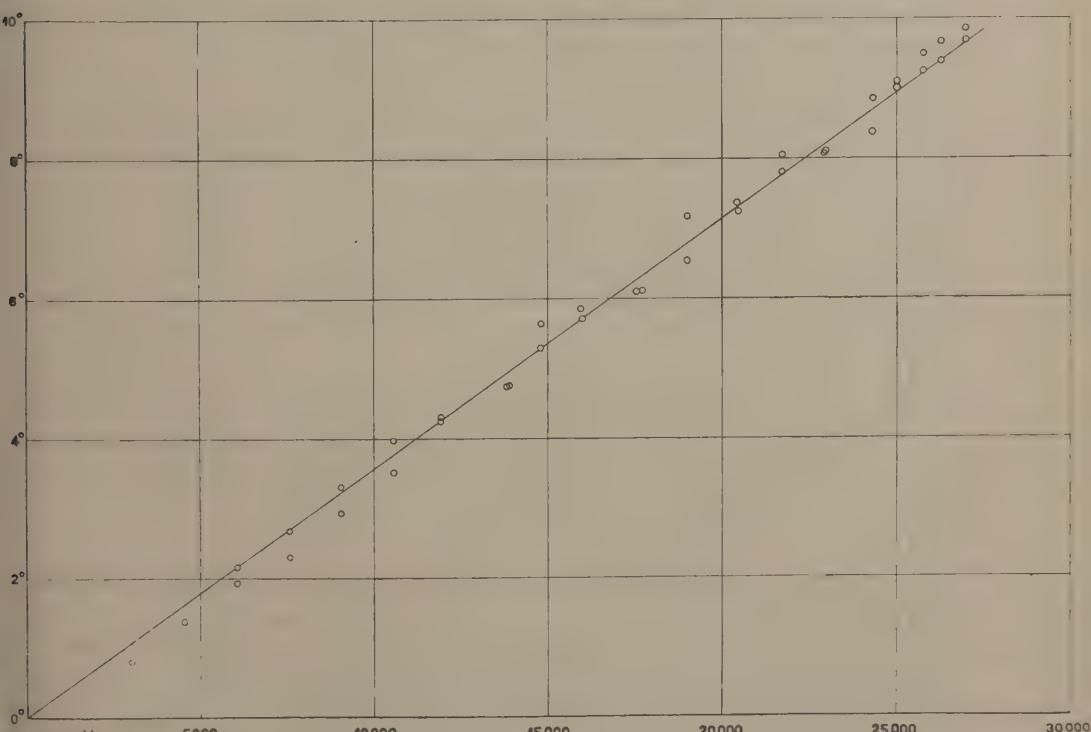


Fig. 1. Nitrate double de Mg et de Ce. Rotation du plan de polarisation, à  $1^{\circ}.55$  K. pour la longueur d'onde  $5780 \text{ \AA}$ . Epaisseur de la lame 0.7 mm. environ.

Le pouvoir rotatoire de ce cristal est de sens négatif, c'est à dire contraire au sens toujours observé pour les rotations diamagnétiques: il semble donc bien qu'une rotation paramagnétique de sens négatif<sup>1)</sup> prédomine sur la rotation diamagnétique. Mais un fait surprenant est que, malgré la très basse température, il est impossible de constater une courbure dans l'ensemble des mesures représentées sur le diagramme: la loi de variation en fonction du champ est nettement linéaire<sup>2)</sup>. Le contraste avec les résultats obtenus pour la tysonite et la parisite est frappant.

L'ordre de grandeur de la rotation est également tout à fait différent: à 1.5° K pour 1 mm d'épaisseur et 27000 g. on trouve une rotation de 14° dans le cas du nitrate double<sup>3)</sup>, alors que pour la même radiation la tysonite donne environ 1250°. Bien que le cérium soit très dilué dans le nitrate double, il y a manifestement disproportion entre les rotations et les quantités de cérium contenues, dans ces deux cristaux.

Une observation sommaire, faite avant les mesures dont il vient d'être question, a montré qu'à 20°.3 K le pouvoir rotatoire a déjà les  $\frac{2}{3}$  de la valeur qu'il atteint à 1°.5 K. Il y a donc peu de variation dans la région des très basses températures<sup>4)</sup>. Il n'a malheureusement pas été possible d'effectuer les mesures que nous nous proposions de faire à des températures plus élevées, le cristal, très hygroscopique, ayant été trouvé en déliquescence peu de temps après les expériences avec l'hélium.

Il est probable, d'après les résultats ci dessus, que la faible grandeur du pouvoir rotatoire paramagnétique du nitrate double de cérium et de magnésium à 1°.5 K et sa variation proportionnelle au champ doivent être attribuées à la petitesse du moment magnétique (<0.2 magnéton de BOHR) dans l'état initial de l'ion absorbant la lumière. Mais nous ne pouvons, pour le moment, donner une justification théorique de cette interprétation.

<sup>1)</sup> Il convient toutefois de remarquer qu'une rotation diamagnétique n'est pas forcément de sens positif, et qu'une rotation paramagnétique peut n'être pas de sens négatif, comme le prouve l'effet individuel de certains raies d'absorption des cristaux de terres rares; mais si l'on fait abstraction de cet effet qui est localisé dans le spectre aux environs immédiats des raies en question et n'apparaît que comme une faible perturbation, et si l'on ne considère que l'effet prédominant lié à la forte absorption dans l'ultra-violet, il n'a jamais encore été constaté de rotation diamagnétique négative ni de rotation paramagnétique positive.

<sup>2)</sup> La droite tracée sur la figure a été calculée d'après l'ensemble des mesures par la méthode des moindres carrés.

<sup>3)</sup> La rotation paramagnétique doit être un peu plus grande, la rotation mesurée étant la somme algébrique de la rotation paramagnétique et de la rotation diamagnétique.

<sup>4)</sup> Dans les cristaux de terres rares précédemment étudiés, la valeur de la rotation à saturation diminue progressivement quand la température s'abaisse, de sorte qu'aux très basses températures, la constante de Verdet paramagnétique (champ faibles, loi linéaire) croît moins vite que l'inverse de la température absolue. Cependant jamais une aussi faible variation n'avait été observée entre les rotations à 20° et à 1°.5 K.

### III. *Rotation paramagnétique de la spessartite.*

La spessartite est un orthosilicate d'aluminium et de manganèse ( $3\text{MnO Al}_2\text{O}_3 3\text{SiO}_2$ ). Les cristaux appartiennent au système cubique.

Les échantillons employés proviennent de la collection de Minéralogie du Museum National d'Histoire Naturelle de France; ils contiennent un peu de fer (2 % du poids total du minéral, ce qui donne 1 atome de fer pour 16 atomes de manganèse).

Deux lames ont été utilisées: l'une est normale à un axe quaternaire (épaisseur  $1.75_7$ ); l'autre est normale à un axe ternaire (épaisseur  $1.73_9$ ).

Les expériences ont été faites dans les conditions indiquées au paragraphe précédent. Les meilleures mesures concernent la lame normale à un axe quaternaire.

La température moyenne a été de  $1^{\circ}47_5$  K: les variations en plus ou en moins de cette valeur n'ont pas dépassé  $0^{\circ}01$ <sup>1</sup>.

Pour chaque sens du champ magnétique, 16 mesures ont été faites avec diverses valeurs de l'intensité, jusqu'à 26990 g.

Le pouvoir rotatoire est de sens négatif: il est beaucoup plus faible que celui observé, dans de précédentes expériences, avec divers minéraux contenant des terres rares: la rotation dans le champ maximum (26990) est seulement de  $6^{\circ}2$  pour l'épaisseur ci-dessus indiquée (1.75<sub>7</sub> mm) et pour la lumière jaune du mercure.

Les valeurs des rotations mesurées, et corrigées de la rotation du cryostat, ont été portées sur un graphique, en fonction de  $\frac{H}{T}$ . Bien que les erreurs aient pu, pour quelques mesures, atteindre  $0^{\circ}3$ , le grand nombre de déterminations permet de tracer la courbe avec une assez bonne précision. Le diagramme obtenu est nettement incurvé.

Le pouvoir rotatoire mesuré doit être considéré comme la somme algébrique du pouvoir rotatoire diamagnétique, et du pouvoir rotatoire paramagnétique: aucun d'eux ne peut être mesuré individuellement. Si l'on admet, pour la rotation paramagnétique, la loi en forme de tangente hyperbolique trouvée dans le cas des minéraux contenant des terres rares, la rotation est de la forme

$$\varrho = \varrho_{\infty} \operatorname{tgh} \operatorname{hyp} \frac{\mu H}{\pi T} + AH (\varrho_{\infty} < 0, A > 0) \quad \dots \quad (1)$$

le second terme représentant la rotation diamagnétique proportionnelle au champ.

Ayant admis cette formule, et fait par tatonnements divers essais de valeurs numériques, nous avons reconnu que le moment magnétique actif  $\mu$

<sup>1</sup>) Pendant les expériences, la pression de l'hélium a été mesurée de 3 en 3 minutes. Les heures des mesures ayant été notées, on a par interpolation la température qui correspond à chaque mesure de rotation.

devait être voisin du magnéton de BOHR. Nous avons alors pris pour  $\mu$  la valeur  $\mu_B$  du magnéton ( $\frac{\mu_B}{\chi} = 0.6723 \cdot 10^{-4}$ ) et traité l'ensemble des mesures par la méthode des moindres carrés; nous avons ainsi obtenu:

$$\varrho_{\infty} = -5^{\circ}.667 \quad A = 0.00004525 \quad \dots \quad (2)$$

valeurs rapportées à l'épaisseur de 1 mm<sup>1)</sup> (supposée mesurée à la température ordinaire). Un nouveau calcul, par la méthode des moindres carrés, donne les corrections à faire aux valeurs précédentes pour obtenir la représentation la plus probable des résultats: on trouve que les écarts aux valeurs ci-dessus, prises comme première approximation, sont très petits

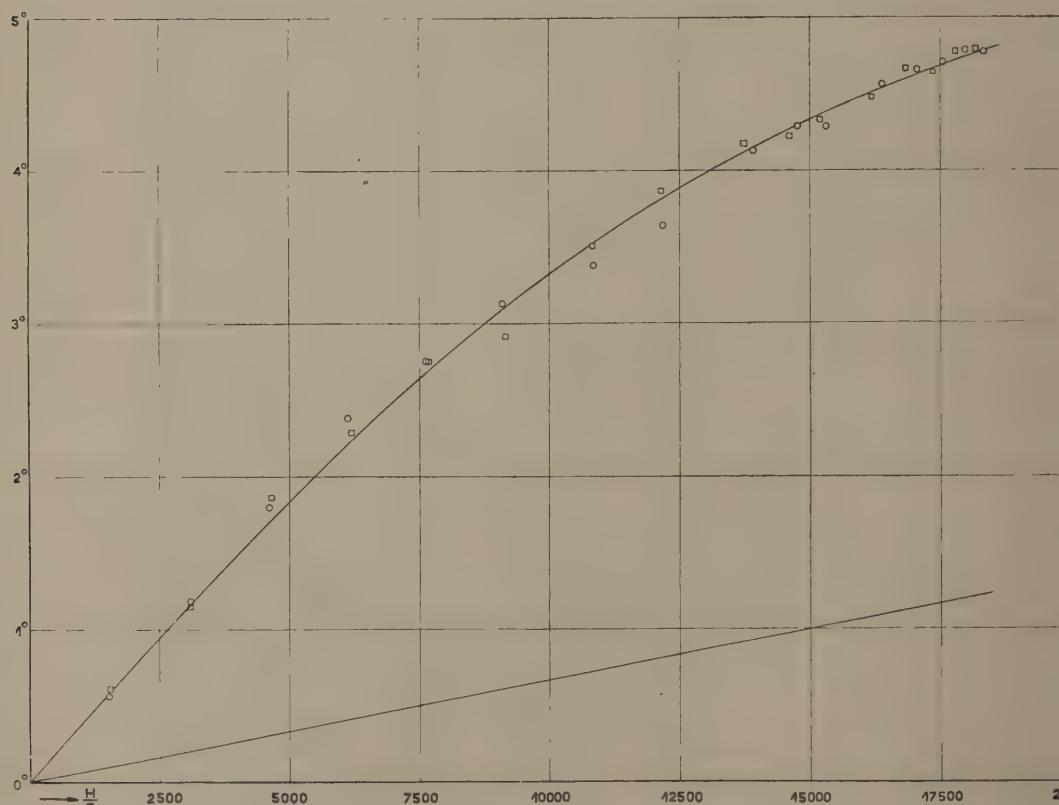


Fig. 2. Rotation magnétique de la spessartite, pour 1 mm d'épaisseur, à 1°.475 K. La courbe représente la rotation paramagnétique calculée, changée de signe. La droite représente la rotation diamagnétique. Les points O et □ se rapportent aux mesures faites avec deux sens opposés du champ.

1) La constante de Verdet, évaluée comme on le fait généralement en mesurant les angles en minutes et les épaisseurs en centimètres est ainsi égale à  $2.715 \cdot 10^{-2}$ .

$\Delta\mu_B = 0.01 \mu_B$ ); nous avons donc conservé pour  $\mu$  la valeur du magnéton et pour  $\varrho_\infty$  et  $A$  les valeurs (2).

Sur la figure (2), la courbe tracée est la courbe en forme de tangente hyperbolique calculée, représentant la rotation paramagnétique changée de signe; la droite donne la rotation diamagnétique; les différences des ordonnées de la courbe et de la droite représentent, au signe près, les rotations que donne 1 mm d'épaisseur du cristal (rotations calculées du tableau ci-dessous). Les points marqués représentent les mesures corrigées des rotations diamagnétiques  $AH$  calculées avec la valeur trouvée pour  $A$  (les différences entre les ordonnées des points et celles de la droite représentent les rotations effectivement mesurées).

Le tableau qui suit donne, pour les 2 séries de mesures (2 sens opposés du champ) les valeurs de  $H$ , de  $\frac{H}{T}$ , des rotations mesurées et des valeurs calculées du second membre de (1); les rotations sont ramenées à l'épaisseur de 1 mm.

Rotation magnétique suivant un axe quaternaire.

$$\begin{aligned} \lambda &= 5780 \text{ \AA} \\ e &= 1 \text{ mm} \end{aligned}$$

1 <sup>e</sup> série				2 <sup>e</sup> série			
$H$	$\frac{H}{T}$	Rotation mesurée	Rotation calculée	$H$	$\frac{H}{T}$	Rotation mesurée	Rotation calculée
2272	1538	-0.46	-0.481	2272	1551	-0.51	-0.486
4536	3101	-0.98	-0.959	4544	3099	-0.945	-0.958
6816	4616	-1.485	-1.396	6816	4653	-1.555	-1.409
9047	6126	-1.97	-1.801	9058	6190	-1.875	-1.821
11243	7621	-2.24	-2.165	11223	7675	-2.24	-2.181
13385	9090	-2.525	-2.482	13400	9153	-2.31	-2.498
16000	10850	-2.655	-2.804	15945	10834	-2.785	-2.803
18001	12189	-2.825	-3.009	17993	12155	-3.055	-3.002
20406	13910	-3.205	-3.230	20406	13732	-3.255	-3.199
21751	14756	-3.305	-3.312	21711	14611	-3.24	-3.290
22530	15311	-3.265	-3.364	22565	15185	-3.315	-3.343
24055	16372	-3.475	-3.449	24055	16188	-3.385	-3.423
25014	17045	-3.525	-3.494	25014	16833	-3.535	-3.467
25780	17545	-3.535	-3.521	25783	17351	-3.475	-3.498
26435	17968	-3.585	-3.541	26432	17788	-3.58	-3.521
26988	18327	-3.55	-3.557	26990	18163	-3.57	-3.538

Les mesures faites avec la lame normale à un axe ternaire sont moins satisfaisantes, parce que l'hélium dans le cryostat arrivait à sa fin : il a fallu opérer rapidement et se contenter d'un petit nombre de mesures.

Tout ce qu'on peut dire, c'est que le pouvoir rotatoire suivant un axe ternaire semble bien être le même que suivant un axe quaternaire. Le tableau suivant donne, pour 1 mm d'épaisseur, les rotations mesurées et les rotations calculées par la formule (1) avec le magnéton et les valeurs (2) de  $g_\infty$  et de  $A$ . On remarquera que les écarts n'ont rien de systématique.

Rotation magnétique suivant un axe ternaire.

$H$	$\frac{H}{T}$	Rotation mesurée	Rotation calculée	Ecarts
3620	2450	—1.07	—0.761	0.31
7558	5114	—1.93	—1.533	0.40
11195	7574	—1.95	—2.153	—0.20
14548	9843	—2.80	—2.625	0.17
21262	14386	—3.10	—3.273	—0.17
23433	15854	—3.44	—3.404	0.04
24570	16624	—3.36	—3.459	—0.10
25048	17191	—3.64	—3.495	0.15
26976	18252	—3.31	—3.549	—0.24
26985	18258	—3.40	—3.549	—0.15

Il est bien entendu que la valeur trouvée pour le moment magnétique dépend essentiellement de la loi suivant laquelle varie la rotation paramagnétique en fonction de  $\frac{H}{T}$ , et que la valeur approximative de 1 magnéton

n'est obtenue que si l'on admet pour la rotation paramagnétique une loi en forme de tangente hyperbolique. La précision des mesures faites à  $10^{\circ}.47$  K n'est pas assez grande pour qu'on puisse affirmer que la loi adoptée est exacte. Heureusement les mesures faites depuis la température ordinaire jusqu'aux températures obtenues avec l'hydrogène liquide apportent un sérieux argument en faveur des résultats qui précédent<sup>1</sup>).

Lumière jaune du mercure, rotations rapportées à 1 mm d'épaisseur.

<sup>1</sup>) Les mesures à  $302^{\circ}$  et à  $77.5^{\circ}$  K ont été faites au laboratoire de physique du Muséum de Paris, avec la collaboration de M. LOUIS MATOUT. Les expériences aux températures de  $20^{\circ}.3$  et de  $14^{\circ}.1$  ont été faites à Leiden.

$T$	$H$	$\varrho$	
302° K	19030	+0.731 <sub>6</sub>	Moyenne de 20 mesures faites en inversant $H$ .
77.5° K	19030	+0.244 <sub>0</sub>	
20.3° K	30430	-1.40 <sub>4</sub>	
14.1° K	30430	-1.81 <sub>5</sub>	

Considérons les résultats obtenus à 302° et à 77°.5. Dans les cristaux jusqu'à présent étudiés, il a toujours été constaté qu'entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide la rotation paramagnétique est sensiblement en raison inverse de la température absolue. Admettons donc la loi de CURIE; désignons par  $X$  la constante diamagnétique supposée indépendante de la température, et par  $Y$  la rotation paramagnétique pour 1 gauss, à 302° K. Nous avons les équations :

$$19030 (X + Y) = 0.731_6$$

$$19030 X + 19030 \cdot \frac{302}{77.5} Y = 0.244_0,$$

d'où

$$X = +0.0000465$$

$$Y = -0.00000866.$$

Nous trouvons donc une constante diamagnétique  $X$  presque exactement égale à la valeur ( $A = 0.00004525$ ) obtenue précédemment; le faible écart est de l'ordre de la précision des mesures, et d'ailleurs la rotation diamagnétique ne doit pas être tout à fait indépendante de la température. En tous cas la vérification est excellente. Quant aux mesures à 20° et à 14°, elles montrent que la loi de CURIE cesse d'être suivie à des températures plus basses, fait qui a été constaté jusqu'à présent dans tous les cristaux paramagnétiques.

Si l'on adoptait, pour représenter les rotations aux très basses températures, une loi d'aimantation différente de la loi en forme de tangente hyperbolique, la loi de CURIE ne serait plus du tout vérifiée aux hautes températures. Par exemple: cherchons à représenter les résultats obtenus à 1°.47 K, en prenant pour loi d'aimantation la loi de LANGEVIN, c'est à dire posons :

$$\varrho = \varrho_{\infty} \left( \coth \frac{\mu H}{k T} - \frac{1}{\frac{\mu H}{k^2 T}} \right) + AH,$$

l'accord avec l'expérience serait tout aussi bon qu'en prenant une tangente hyperbolique, mais les valeurs de  $\mu$ ,  $\varrho_\infty$ ,  $A$  à  $1^\circ.47_5$  seraient les suivantes :

$$\mu = 2.08 \mu_B \quad \varrho_\infty = -9^\circ.49, \quad A = +0.0000867,$$

Il semble bien que la rotation diamagnétique ainsi obtenue soit trop grande, car admettant cette valeur de  $A$ , les mesures à  $77^\circ.5$  et  $302^\circ$  conduiraient à un rapport de rotations paramagnétiques, à ces deux températures, égal à 1.5 et vraisemblablement trop petit.

En définitive, il est extrêmement probable que la rotation paramagnétique de la spessartite est représentée par une loi en forme de tangente hyperbolique, ou *par une loi qui se rapproche beaucoup plus de la tangente hyperbolique que de la loi de Langevin*, avec un moment magnétique peu différent du magnéton de BOHR et certainement inférieur à 2 magnétons<sup>1</sup>).

#### IV. *Rotation paramagnétique de la dialogite.*

Ce minéral est un carbonate de manganèse (spath de manganèse système rhomboédrique). L'échantillon dont nous avons fait usage provient de la collection du Museum ; il ne contient que peu de fer (0.07 % du poids total).

La lame utilisée, d'épaisseur  $1.73_6$  mm, est normale à l'axe optique. Les expériences ont été faites à la température moyenne de  $1^\circ.54_0$  K, dans les conditions indiquées aux paragraphes précédents.

Le pouvoir rotatoire suivant l'axe optique est de sens négatif. Il est encore plus faible que pour la spessartite, et les mesures sont plus difficiles, car le cristal est très biréfringent, ce qui nécessite des réglages pénibles. Pour ces raisons la précision est médiocre. Il apparaît toutefois avec certitude que la rotation n'est pas proportionnelle au champ. Il semble bien qu'on puisse la représenter par la formule (1), en prenant encore pour moment magnétique actif le magnéton de BOHR. Par la méthode des moindres carrés, on obtient pour la saturation  $\varrho_\infty$  de la rotation paramagnétique et pour la constante  $A$  de la rotation diamagnétique, les valeurs suivantes :

$$\varrho_\infty = -1^\circ.32, \quad A = +0.00000897;$$

ces valeurs sont rapportées à 1 millim. d'épaisseur.

Le tableau ci-dessous donne, pour l'épaisseur de 1 millimètre, les rotations mesurées et les rotations calculées. La figure (3) (établie comme la fig. (2) relative à la spessartite) représente la courbe théorique de la rotation paramagnétique changée de signe, la droite figurant la rotation diamagnétique et les résultats des mesures (valeurs mesurées, corrigées du

<sup>1</sup>) La loi en forme de tangente hyperbolique et la loi de LANGEVIN sont en quelque sorte les deux extrêmes. Pour une même courbe expérimentale, assimilable aux erreurs d'expérience près à l'une ou l'autre des courbes données par ces lois, la première donne le moment magnétique minimum, l'autre donne le moment maximum.

terme diamagnétique calculé). Les erreurs relatives sont grandes, mais elles ne sont pas systématiques: par suite, si la loi paramagnétique est

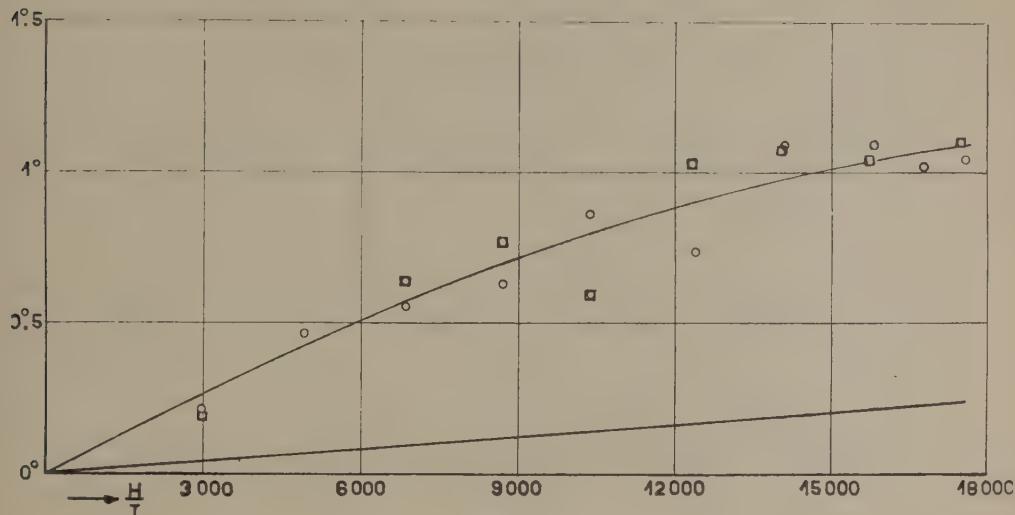


Fig. 3.

représentée par une tangente hyperbolique, le moment magnétique est ici encore de l'ordre du magnéton.

Rotation magnétique suivant l'axe optique, à  $1^{\circ}.54$  K.  $\lambda = 5780$   $\text{\AA}$  = 1 mm

1 <sup>re</sup> Série					2 <sup>eme</sup> Série				
$H$	$\frac{H}{T}$	Rotation mesurée	Rotation calculée	Ecart	$H$	$\frac{H}{T}$	Rotation mesurée	Rotation calculée	Ecart
4544	2946	-0.18	-0.218	-0.04	4582	2971	-0.15	-0.220	-0.07
7574	4911	-0.40	-0.354	+0.05	10564	6853	-0.54	-0.475	+0.065
10558	6847	-0.46	-0.474	-0.01	13400	8692	-0.65	-0.575	+0.075
13400	8692	-0.51	-0.575	-0.065	16002	10372	-0.45	-0.653	-0.203
15983	10372	-0.71	-0.655	+0.055	19017	12315	-0.86	-0.728	+0.13
19070	12381	-0.57	-0.730	-0.16	21722	14054	-0.88	-0.780	+0.10
21699	14095	-0.90	-0.782	+0.12	24325	15725	-0.82	-0.819	0.00
24318	15803	-0.87	-0.822	+0.05	26984	17484	-0.86	-0.852	+0.01
25776	16761	-0.79	-0.840	-0.05					
26977	17560	-0.80	-0.852	-0.05					
26984	17574	-0.81	-0.853	-0.04					

V. *Conclusions.*

Les résultats qui précèdent montrent que dans la spessartite et dans la dialogite la rotation paramagnétique est déterminée par un moment magnétique qui est très probablement de l'ordre de grandeur du magnéton.

D'autre part les théories de HUND, LAPORTE—SOMMERFELD, BOSE—STONER, sont, dans le cas particulier de l'ion  $Mn^{++}$  en accord pour attribuer à cet ion un moment magnétique égal à 5 magnétions, et cette prévision est vérifiée par les mesures d'aimantation faites avec divers sels de manganèse<sup>1</sup>).

Un fait est cependant certain : le pouvoir rotatoire observé pour la spessartite et la dialogite à 1°.47 K ne peut en aucune façon, quelle que soit la loi d'aimantation admise, être déterminé par un moment magnétique supérieur à 2 magnétions.

<sup>1</sup>) Voir à ce sujet W. J. DE HAAS et G. J. GORTER, Comm. Leiden N°. 210d, p. 41.

---

**Physics.** — *Even and odd numbers of electrons: the susceptibilities of praseodymium and neodymium sulphate-octahydrate at low temperatures.* By C. J. GORTER and W. J. DE HAAS. (Communication N°. 218b from the physical laboratory Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

§ 1. *Introduction.* KRAMERS<sup>1)</sup> showed in a general way, that a total removal of the degeneracy of an energy level of a system of electrons is only then possible, when the number of electrons is even. In our preceding paper<sup>2)</sup> we suggested, that the paramagnetism independent upon the temperature, which occurs for some anhydrous salts of the *Fe*-group at low temperatures, must be ascribed to such a total removal of the degeneracy of the lowest energy level. As we also find such a temperature independent paramagnetism in the case of an odd number of electrons per ion, we evidently have not to do with a closed system of electrons under the influence of electrostatic fields. In the *Fe*-group we find indeed a great predilection for the formation of homopolar bindings, which is an indication of resonance-interaction between neighbouring atoms.

In the group of the rare earths however homopolar bindings do not occur. We therefore may expect, that here for high "paramagnetic dilution" the ideal case treated by KRAMERS is better realised. For the case of a weak tetragonal crystal field e.g., which differs only slightly from a cylindrically symmetrical field, and of an even number of electrons, we may directly derive from the calculations of BETHE<sup>3)</sup> and KRAMERS<sup>4)</sup>, that the lowest term always is non-degenerated<sup>5)</sup>. At low temperatures the temperature dependence of the susceptibility must vanish then (at least if we assume the crystal field not to vary with the temperature).

But also in other cases we may expect that the variation of the susceptibility will be different for even and odd numbers of electrons. Our present paper describes a first attempt to investigate this.

At higher temperatures  $Pr'''$  and  $Nd'''$  have nearly the same magneton number.  $Pr'''$  however has two magnetic electrons and  $Nd'''$  three. With a view to the great paramagnetic dilution the determination of the sus-

<sup>1)</sup> H. A. KRAMERS, These Proc. **33**, 959, 1930.

<sup>2)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **34**, 317, 1931, Leiden Comm. 215a.

<sup>3)</sup> H. BETHE, Zs. f. Phys. **60**, 218, 1929.

<sup>4)</sup> H. A. KRAMERS, These Proc. **32**, 1182, 1930, Leiden, Comm. Suppl. 68b.

<sup>5)</sup> Here the rules of HUND (F. HUND Zs. f. Phys. **33**, 855, 1925) are assumed to be applicable to find the lowest energy level of the free ion.

ceptibilities of the sulphate-octahydrates can form at the same time a precision determination of the magneton numbers.

§ 2. *Material and method.* Very pure  $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  was kindly put at our disposal by Prof. URBAIN, together with  $Nd_2O_3$ , from which we prepared the  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . The measuring method was quite the same as the one described in earlier papers<sup>1)</sup>.

§ 3. *Results.* The results for the  $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  were:

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' T \cdot 10^4$	$\chi'(T+32.0) \cdot 10^4$
288.8	13.84	14.23	7.027	40.81	45.32
249.5	19.86	16.15	6.192	40.29	45.46
203.8	18.87	19.16	5.219	39.05	45.18
172.0	21.96	22.25	4.494	38.27	45.39
139.0	25.94	26.23	3.012	36.46	44.85
77.29	38.74	39.03	2.562	29.78	42.27
64.60	42.70	42.99	2.326	27.77	41.53
20.37	59.09	59.38	1.684	12.10	31.10
17.17	59.48	59.77	1.673	10.26	29.39
14.26	60.07	60.36	1.057	8.61	27.92

In fig. 1  $1/\chi'$  has been plotted against  $T$  ( $\chi'$  being as usual the susceptibility corrected for the diamagnetism of the anion and the crystal water).

At higher temperatures the law of CURIE-WEISS is followed with:  $\chi' (T + 32.0) = 45.35 \cdot 10^{-4}$ . This gives  $p = 17.90$  WM. From the data of ZERNIKE and JAMES<sup>2)</sup> and of ST. MEYER<sup>3)</sup> for the same salt we find at room temperature resp.  $\chi = 14.1 \cdot 10^{-6}$  and  $\chi = 14.2 \cdot 10^{-6}$ . CABRERA<sup>4)</sup> gives  $p = 17.89$ , which is also in good agreement with our result.

The results for  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  are to be found in the next table.

In fig. 2  $1/\chi'$  has again been plotted against  $T$ . The curve is seen to be a little convex. If approximately a straight line is drawn through the higher points, we find  $\chi' (T + 45.0) = 45.10 \cdot 10^{-4}$ , which gives  $p = 17.94$  WM. The data of ZERNIKE and JAMES<sup>5)</sup> and of ST. MEYER<sup>6)</sup> give

<sup>1)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 676, 1930, Leiden Comm. **208c**.

<sup>2)</sup> J. ZERNIKE and C. JAMES, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 2827, 1927.

<sup>3)</sup> ST. MEYER, Phys. Zs. **26**, 51 and 478, 1925.

<sup>4)</sup> B. CABRERA, Cr. **180**, 669, 1925.

<sup>5)</sup> J. ZERNIKE and C. JAMES *i. e.*

<sup>6)</sup> ST. MEYER *i. e.*

$\chi = 14.3$  and  $\chi = 14.4$  for room temperature i.e. values higher than those found by us.

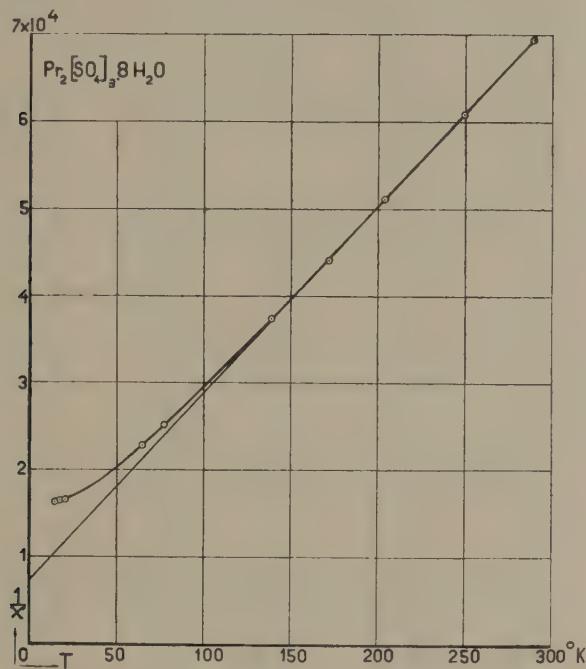


Fig. 1.

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' \cdot T \cdot 10^4$	$\chi'(T+45.0) \cdot 10^4$
288.0	13.28	13.57	7.369	39.08	45.19
249.3	15.08	15.37	6.506	38.32	45.23
203.4	17.78	18.07	5.534	36.75	44.89
169.6	20.70	20.99	4.742	35.60	45.04
137.9	24.33	24.62	4.062	33.95	45.03
77.55	36.47	36.76	2.720	28.51	45.05
64.19	41.24	41.53	2.408	26.66	45.35
20.40	81.8	82.1	1.218	16.75	53.69
17.28	91.3	91.6	1.092	15.83	57.05
14.39	102.4	102.7	0.937	14.78	60.99

§ 4. *Discussion.* At low temperatures a characteristic difference evidently exists between the behaviour of the susceptibility of the two salts. The susceptibility of the  $Pr'''$  salt becomes nearly independent of the temperature; while the curve for the  $Nd'''$  salt in the  $1/\chi' \cdot T$ -diagram just becomes steeper at the lowest temperatures (just as was found for the Ce-salts).

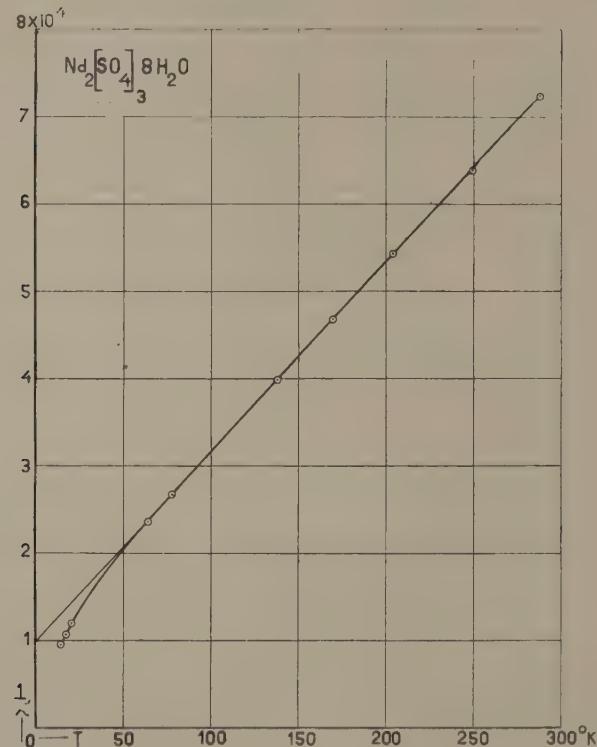


Fig. 2.

By this we arrive at the conclusion, that in fact in the  $Pr$ -salt in question the fundamental state is not degenerated because of the inhomogeneous Stark-effect. In the case of such a non-degenerated fundamental term a very strong temperature independent paramagnetism might be expected, due to the magnetic interaction between the different levels in which the original fundamental term has been decomposed<sup>1</sup>).

So we may say, that the theorem of KRAMERS is illustrated by the contrast between  $P'''$  on one hand and  $Ce'''$  and  $Nd'''$  on the other hand.

Until now the susceptibilities of the following compounds of rare earths

<sup>1)</sup> See<sup>1</sup> for instance H. A. KRAMERS, These Proc. 32, 1182, 1930, Leiden, Comm. Suppl. 68b.

have been measured at Leyden:  $\text{CeCl}_3$ <sup>1)</sup>,  $\text{CeF}_3$ <sup>2)</sup>,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup> and  $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>.

Further FREED<sup>6)</sup> measured in Berkeley the susceptibility of  $\text{Sa}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  down to the  $N_2$ -region. Of the susceptibilities of all these compounds only that of the  $\text{Pr}$ -salt becomes independent of the temperature. The other compounds show in the  $1/\chi'$ ,  $T$ -diagram either a straight line or a curve which becomes steeper at lower temperatures.

Except  $\text{Pr}'''$  all ions considered have an odd number of electrons.

This must surely be ascribed to the well-known fact, that all over the periodic system the atoms with an even atomic number are more frequent than those with odd numbers. And with a view to the trivalence of the ions considered, the least rare rare earths are those with an odd number of electrons in ionised state<sup>7)</sup>.

According to the theory of HUND<sup>8)</sup> we should expect for  $\text{Pr}'''$  and  $\text{Nd}'''$  the magneton numbers 17.8 WM and 18.0 WM. Our results are in good agreement with these values. We must however also take into consideration v. VLECK's temperature independent paramagnetism<sup>9)</sup>, due to the magnetic interaction between the different terms belonging to one and the same multiplet.

When the multiplet decompositions are known, the value of this paramagnetism can be calculated. Supposing that these susceptibilities are given by the formulae of GOUDSMIT<sup>10)</sup> and that the partial screening constant for the  $4f$ -levels is 34, we must expect for the  $\text{Pr}$  and the  $\text{Nd}$  sulphate-octahydrate the values 0.27 and  $0.60 \cdot 10^{-6}$  for the temperature independent extra susceptibility. The convexity of the  $\text{Nd}$ -curve in the  $1/\chi'$ - $T$ -plane seems also to point at such a paramagnetism. We get however the impression, that the calculated paramagnetism is greater than that which would correspond with the form of the curves<sup>11)</sup>. Something similar follows from the measurements with  $\text{Sa}'''$  so that we should have to conclude, that

1) Not published.

2) W. J. DE HAAS and C. I. GORTER, These Proc. **33**, 949, 1930, Leiden, Comm. 210c.

3) H. R. WOLTJER, These Proc. **24**, 613, 1923, Leiden, Comm. 167b.

H. R. WOLTJER and H. KAMERLINGH ONNES, Leiden, Comm. 167c.

4) H. KAMERLINGH ONNES and A. PERRIER, Leiden, Comm. 122a.

H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, Leiden, Comm. 132e.

5) W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA and W. H. CAPEL, These Proc. **32**, 739, 1929, Leiden, Comm. 201b.

6) S. FREED, Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 702, 1930.

7) We owe this remark to Dr. S. FREED, with whom we had many interesting discussions on the problems of the magnetism and who also in chemical questions several times kindly assisted us with his advice and his help.

8) F. HUND I. c.

9) J. H. v. VLECK, Phys. Rev. **29**, 729, 1927 and **31**, 587, 1928.

10) S. GOUDSMIT, Phys. Rev. **31**, 946, 1928.

11) For the diamagnetism of the metal-ion an estimation must be made also.

in these solid salts the screening constant is smaller than 34. It would be interesting to investigate this by accurate measurements with the  $Eu^{'''}$ <sup>1</sup>).

§ 5. *Summary.* The susceptibilities of  $Pr^2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  and  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  were measured between room temperature and  $14^\circ K$ .

At the lowest temperatures the susceptibility of the *Pr*-salt became nearly independent of the temperature, while that of the *Nd*-salt just showed an increasing dependence of the temperature at low temperatures. This must be ascribed to the fact that the lowest energy level of the  $Pr^{'''}$  ion in the salt in question is non-degenerated. This is in agreement with a theorem of KRAMERS, which says that in an electronic system only then non-degenerated terms can occur, when the number of electrons is even.

At higher temperatures we find for  $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ :  $\chi' (T + 32.0) = 45.35 \cdot 10^{-4}$ , which corresponds with  $p = 17.90 \text{ WM}$  and for  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ :  $\chi' (T + 45.0) = 45.00 \cdot 10^{-4}$ , which gives  $p = 17.94 \text{ WM}$ .

From these results we might conclude, that the temperature independent paramagnetism of VAN VLECK has less influence than might be expected with a view to the screening constant usually accepted.

Finally we wish to express our thanks to Mr. J. v. D. HANDEL for his valuable help during the measurements.

---

<sup>1)</sup> S. FREED I.c.

**Physics.** — *The susceptibilities of ceriumchloride and praseodymium sulphate at low temperatures.* By C. J. GORTER, W. J. DE HAAS and J. VAN DEN HANDEL. (Communication N°. 218c from the physical laboratory, Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

§ 1. *Introduction.* This investigation forms part of the series of investigations in the Leyden laboratory on the magnetic behaviour of compounds of rare earths at low temperatures <sup>1)</sup>.

One of our previous investigations found its origin in the measurements of J. BECQUEREL and one of us on the paramagnetic rotation in crystals of tysonite <sup>2)</sup> and the theory, by BECQUEREL and KRAMERS <sup>3)</sup>, which is based upon these measurements. We found the magneton number in  $\text{CeF}_3$  at room temperature <sup>4)</sup> to correspond very well with that given by HUND <sup>5)</sup> for the free ion. At low temperatures however the effective magneton number decreases as was expected from the magnetic rotation. From this behaviour it is evident that in the  $\text{CeF}_3$  no uncoupling of spin and orbit occurs, as was assumed by BECQUEREL and KRAMERS. It seemed to us worth while trying to find out, whether also other cerium salts show an analogous behaviour. The anhydrous  $\text{CeCl}_3$  was the first salt we investigated.

With a view to the decomposition, which a degenerated energy term can undergo in an electric field it is of great importance to know whether the system contains an even or an odd number of electrons. This has recently been pointed out by KRAMERS <sup>6)</sup>. In the first case it is possible, that non-degenerated terms occur, which evidently will have no magnetic moment. In the second case this is impossible, so that (in a system with one nucleus) we always have a magnetic moment.

As never as yet a compound of one of the rare earths with an

<sup>1)</sup> H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, Leiden Comm. 129b. H. R. WOLTJER, These Proc. **24**, 613, 1923, Leiden Comm. 167b. H. R. WOLTJER and H. KAMERLINGH ONNES, These Proc. **24**, 626, 1923, Leiden Comm. 167c. L. C. JACKSON and H. KAMERLINGH ONNES, C. R. **177**, 154, 1925, Leiden Comm. 168a. W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA and W. H. CAPEL, These Proc. **32**, 739, 1929, Leiden Comm. 201b. W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 949, 1930 and **34**, 1243, 1931, Leiden Comm. 210c and 218b.

<sup>2)</sup> JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS, These Proc. **32**, 536, 1930, Leiden Comm. 193a.

<sup>3)</sup> JEAN BECQUEREL and H. A. KRAMERS, These Proc. **32**, 1176, 1930, Leiden Comm. Suppl. 68.

<sup>4)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 949, 1930, Leiden Comm. 210c.

<sup>5)</sup> F. HUND, Zs. f. Phys. **33**, 855, 1925.

<sup>6)</sup> H. A. KRAMERS, These Proc. **33**, 959, 1930.

even number of electrons had been investigated magnetically at low temperatures, two of us measured the susceptibility of  $Pr_2 (SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ <sup>1</sup>).

In the hydrogen region the susceptibility was found to become independent of  $T$ , which was to be expected, if the lowest level was a non-degenerated term.

Now it would be interesting to see, whether also other compounds of the rare earths with an even number of electrons show the same behaviour. For the moment however the only one of these metals with an even nuclear charge and of sufficient purity at our disposition was the  $Pr$ . So we only could vary the electric field and not the ion. For our investigations we chose the anhydrous  $Pr_2 (SO_4)_3$ .

§ 2. *Material and method.* Dr. GROENEVELD kindly prepared for us the  $CeCl_3$ , starting from the pure ceriumnitrate from the Auer-Co., from

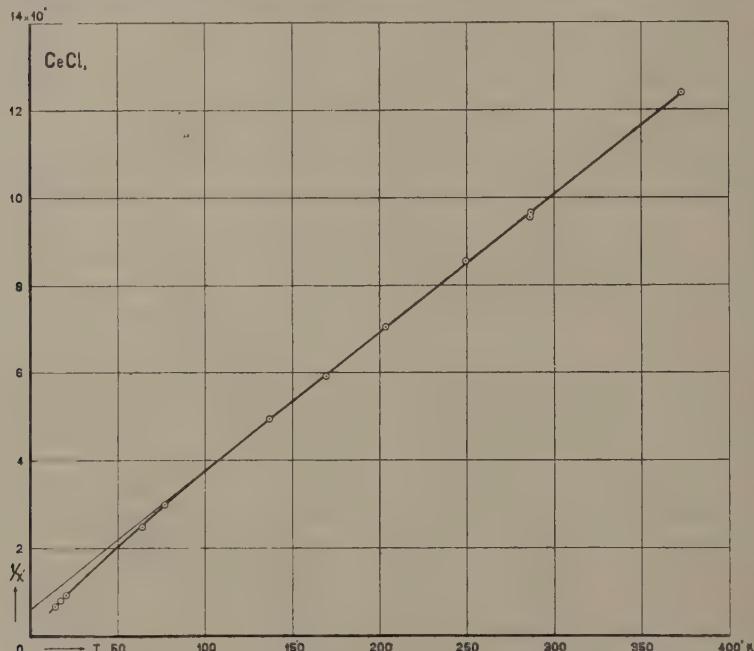


Fig. 1.

which the  $CeF_3$  too had been prepared. The nitrate was treated with hydrochloric acid; the chloride thus obtained was dried by heating in a current of dry  $HCl$ .

We obtained the  $Pr_2 (SO_4)_3$  by freeing the rest of the very pure  $Pr_2 (SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (kindly put at our disposition by Prof. URBAIN) of its crystal water.

<sup>1</sup>) C. J. GORTER and W. J. DE HAAS, These Proc. 34, 1243, 1931, Leiden Comm. 218b.

As the substances were very hygroscopic the tubes were filled in an atmosphere of dry carbonic acid. The measuring methods were the same as those described in the former papers<sup>1</sup>). The two measurements made in the boiling-water-apparatus have been indicated with a little quadrangle.

§ 3. *Results.* The results for  $\text{CeCl}_3$  were:

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' \cdot T \cdot 10^4$	$\chi(T+20.0) \cdot 10^4$
373.2	7.79	8.07	12.392	30.12	31.73
286.5	10.17	10.45	9.57	29.94	32.03
287.0	10.08	10.36	9.55	29.73	31.81
249.5	11.43	11.71	7.87	29.22	31.56
203.3	13.92	14.20	7.04	28.87	31.71
169.5	16.60	16.88	5.92	28.61	31.99
137.2	19.97	20.25	4.94	27.78	31.83
77.52	33.20	33.48	2.987	25.95	32.65
64.22	39.04	39.32	2.480	25.85	33.96
20.42	106.6	106.9	8.935	21.83	43.91
17.25	124.7	125.0	0.800	21.56	46.56
14.35	149.0	149.3	0.670	21.42	51.28

Above the temperatures of liquid nitrogen the CURIE-WEISS law is seen to be followed with  $\chi' (T + 20.0) = 31.81 \cdot 10^{-4}$ , which corresponds with  $p = 12.46$ .

At lower temperatures the line in the  $1/\chi' - T$ -diagram is curved toward the  $T$ -axis. The effective magneton number<sup>2</sup>) decreased from 12.13 at 273°.2 to 10.23 at 14°.25. These values are in good agreement with our measurements with  $\text{CeF}_3$ , which gave  $p = 12.49$  and with the theory of HUND<sup>3</sup>), which gives  $p = 12.56$ .

The results for  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  have been given in the second table.

In fig. 2  $1/\chi'$  has again been plotted against  $T$ . The CURIE-WEISS-law is found to be valid from the nitrogen temperatures upward with:  $\chi' (T + 45.0) = 57.43 \cdot 10^{-4}$ , which corresponds with  $p = 18.00$ . At lower temperatures the  $T$ -line is curved towards the  $T$ -axis.

The magneton number is in good agreement with the value found for

<sup>1)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER. These Proc. **33**, 949, 1930 and **34**, 317, 1931  
Leiden Comm. 208c and 215a.

<sup>2)</sup> See Comm. 210c.

<sup>3)</sup> F. HUND l.c.

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' \cdot T \cdot 10^4$	$\chi(T+45.0) \cdot 10^4$
373.6	13.50	13.68	7.31	51.11	57.26
291.0	16.95	17.13	5.84	49.05	57.56
289.5	17.06	17.24	5.80	49.90	57.67
249.0	19.32	19.50	5.13	48.56	57.33
203.6	22.89	23.07	4.34	46.97	57.35
169.7	26.61	26.79	3.73 <sup>3</sup>	45.45	57.52
141.5	30.55	30.73	3.25 <sup>4</sup>	43.48	57.31
77.44	46.7	46.9	2.13 <sup>2</sup>	36.32	57.42
64.17	52.8	53.0	1.88 <sup>7</sup>	34.01	57.86
20.44	95.5	95.7	1.045	19.56	62.63
17.20	101.6	101.8	0.982	17.51	63.32
14.67	107.5	107.7	0.929	13.80	64.26

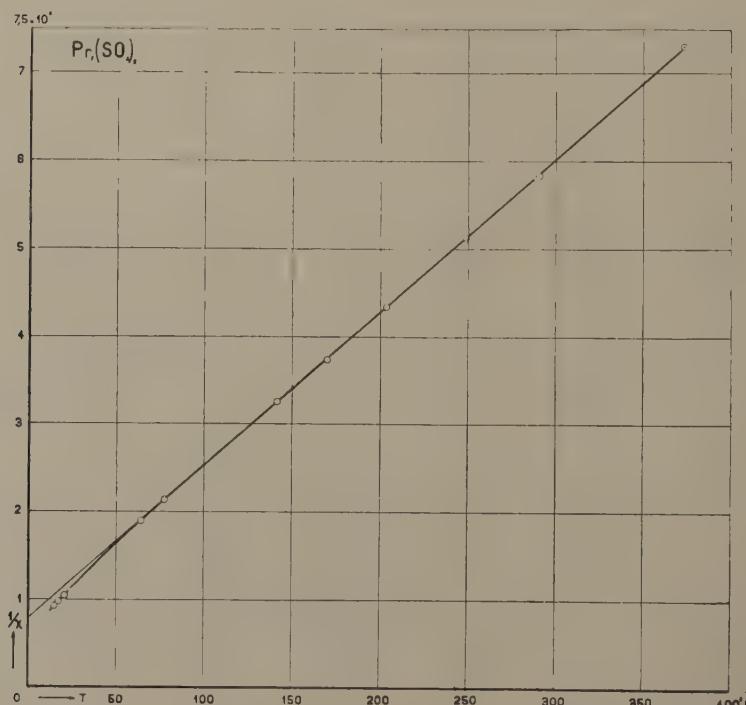


Fig. 2.

$Pr_2 (SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  ( $p = 17.90$  WM) and with the value predicted by HUND ( $p = 17.71$ ) especially when we consider the small temperature independent paramagnetism that must exist in  $Pr''^1$ ).

CABRERA, who has measured with the same material (from AUER VON WELSBACH) gives between  $293^\circ$  K and  $673^\circ$  K the formula:  $(M\chi - 160) \times (T + 41.2) = C^2$  where  $C$  corresponds with  $p = 18.05$  WM. This gives again for  $T = 373^\circ.6$  and  $289^\circ.5$  resp.  $\chi' = 14.48$  and  $\chi' = 18.12$ .

We don't know the cause of this difference between CABRERA's measurements and ours. As however a temperature independent magnetism as large, as has been found by CABRERA, is not to be expected from the theory<sup>3</sup>), we may remark, that our results are somewhat better in agreement with recent theoretical conceptions.

§ 4. *Discussion of the results.*  $CeCl_3$  shows a behaviour quite analogous to that of  $CeF_3$ , with a lower value only of  $|\theta|$ . This might be due to the greater electric forces which are exerted on the  $Ce^{+++}$ ion by the  $F$ -ion because of its small radius.

An analogous phenomenon is found for the praseodymium salts. The  $|\theta|$  for  $Pr_2 (SO_4)_3$  is higher than for the octahydrate (where probably the water molecules round the metal ion will be the cause of weak fields).

Further it is evident that in the  $H_2$  region the susceptibility of  $Pr_2 (SO_4)_3$  does not become dependent on the temperature. On the contrary the  $1/\chi' - T$ -curve becomes there steeper. We therefore have no reason to assume here that the lowest term is not doubly degenerated<sup>4</sup>). As might have been expected, an even number of electrons is a necessary but not a sufficient condition for the occurrence of a temperature independent paramagnetism; the decisive factor is the nature of the electric fields.

§ 5. *Summary.* The susceptibilities of  $CeCl_3$  and  $Pr_2 (SO_4)_3$  were measured between  $373^\circ$  and  $14^\circ$  K. The behaviour of  $CeCl_3$  is quite analogous to that of  $CeF_3$ . At higher temperatures the law of CURIE-WEISS is followed with  $\chi (T - 21.0) = 31.81 \cdot 10^{-4}$ , which gives  $p = 12.46$  WM. At lower temperatures the  $1/\chi' - T$ -line is curved towards the  $T$ -axis.

$Pr_2 (SO_4)_3$  too follows the law of CURIE-WEISS with  $\chi (T - 45.0) = 57.43 \cdot 10^{-4}$ , which gives  $p = 18.00$  WM. Though the number of electrons is even, so that according to KRAMERS non-degenerated terms may occur, this character of the lowest term could not be proved.

The magneton numbers obtained are in good agreement with the predictions of HUND.

<sup>1)</sup> J. H. v. VLECK and A. FRANK, Phys. Rev. **34**, 1494, 1929.

<sup>2)</sup> B. CABRERA, J. de Phys. VI, **6**, 273, 1925. B. CABRERA and A. DUPERRIER, C. R. **188**, 1640, 1929.

<sup>3)</sup> C. J. GORTER and W. J. DE HAAS, These Proc. **34**, 1243, 1931, Leiden Comm. 218b.

<sup>4)</sup> It may be, that this is still the case, but that the decompositions are so small, that they could only be detected at still lower temperatures.

**Physics.** — *On the assumed paramagnetic anomaly of nickelsulphate-heptahydrate at low temperatures and on the types of deviation from the law of CURIE-WEISS at low temperatures.* By C. J. GORTER, W. J. DE HAAS and J. VAN DEN HANDEL. (Communication N°. 218d from the physical laboratory of Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

### § 1. *Introduction.*

Previously the paramagnetic behaviour of  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  has been examined in this laboratory by JACKSON<sup>1</sup>). By the usual rod method the susceptibility of the powdered substance was measured at room temperature, at the boiling temperature of aethyline and in the temperature regions of liquid nitrogen and of liquid hydrogen.

The susceptibilities at room temperature and at the temperatures of liquid hydrogen are in rather good agreement with the results of unpublished measurements of KAMERLINGH ONNES and HOF.

The differences between the three principal susceptibilities of the rhombic crystal were determined on the WEISS-method. They were found not to exceed 1 % of the susceptibility at room temperature or 7 % of the susceptibility at the lowest hydrogen temperature.

From his measurements JACKSON derived for the powder a value of 59° for  $\theta$  and of 14.62 for the magneton number; for the principal directions of the crystal values of 59.9, 58.0 and 59.7 for the  $\theta$ 's.

Several reasons made it desirable to repeat and to extend these measurements.

1st. The magneton number does not agree with the value of 16.0—16.5 found for most substances<sup>2</sup>).

2nd. The high value of  $\theta$  is remarkable compared with the usually small values of  $|\theta|$  for the hydrated salts of the iron group.

For  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>) e.g.  $\theta = -4$ , for  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>)  $\theta = -1$ . And  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>), which shows the characteristic anomaly of all Co-salts of having in the  $1/\chi' - T$ -diagram a curve convex at low temperatures, has  $\theta = -13.7$ .

We may remark however, that the exceptional values of  $\theta$  and  $p$  were determined by drawing a straight line through two points in the  $1/\chi' - T$ -

<sup>1</sup>) L. C. JACKSON, Phil. Trans. Roy. Soc. A 224, 1, 1923. Comm. Leiden 163.

<sup>2</sup>) See e.g. W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. 33, 1101, 1930. Comm Leiden 210d.

<sup>3</sup>) L. C. JACKSON, loc. cit.

diagram only, viz. through those belonging to room temperature and to the boiling point of aethylene.

By the anomalous behaviour of the susceptibility we might also expect important changes in the intensity of the absorption bands, when the temperature is lowered. That is why Dr. FREED investigated the absorption spectrum of a  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  crystal at different temperatures. He greatly obliged us by telling us as his provisional impression, that no changes of the magnitude expected occur.

So we decided to repeat the measurements and to extend them to more temperatures between room temperature and the boiling point of liquid nitrogen.

### § 2. Material and method.

The measurements were made with cobalt-free nickelsulphate kindly put at our disposal by the anorg. chem. laboratory.

Dr. C. GROENEVELD controlled the crystal water content.

The measurements were made by the "rod method", described in Comm. N°. 208c<sup>1</sup>). The magnet used was of a smaller type than the one used in our former investigations.

It was a small CARPENTIER magnet, which gave a central field of 11.5 K Gauss with 11 Ampères and for a polar distance of 24.5 mm. It was calibrated by the ballistic method.

### § 3. Results.

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' T \cdot 10^{-4}$	$\chi'(T+3.0) \cdot 10^4$
288.0	15.61	16.06	6.227	46.25	46.73
249.65	17.84	18.29	5.467	45.66	46.21
201.65	21.93	22.38	4.468	45.13	45.80
170.0	26.11	26.56	3.765	45.15	45.95
137.5	32.17	32.62	3.066	44.85	45.83
77.52	57.15	57.60	1.736	44.65	46.38
64.16	68.97	69.42	1.441	44.59	46.62
20.41	217.7	218.2	0.4583	44.53	51.08
17.29	258.0	258.2	0.3870	44.69	52.45
14.35	312.1	312.6	0.3199	45.86	54.24

The high susceptibilities have been corrected for demagnetisation. In the fig.  $1/\chi'$  has been plotted against  $T$ .

<sup>1</sup>) W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. 33, 676, 1930. Comm. Leiden 208c.

Down to the temperatures of liquid nitrogen the paramagnetic behaviour can roughly be described by the law of CURIE-WEISS with:  $\chi(T + 3.0) = 46.2^2$ , which gives the magneton number  $p = 16.01$ .

From column 6 it is however evident, that at higher temperatures systematic deviations occur from this law. The curve in the  $1/\chi' - T$ -diagram becomes slightly convex there.

The deviations from our curve of the values found by KAMERLINGH ONNES and HOF are + 2 %, - 0.2 %, - 3 % and - 3 % at  $290^\circ$ ,  $20^\circ.33$ ,  $15^\circ.17$  and  $14^\circ.8$ .

The deviations of JACKSONS values are much larger viz. + 4 %, + 33 %, + 35 %, + 34 %, + 2 %, + 0.6 % and - 4 % at  $292^\circ.3$ ,  $169^\circ.6$ ,  $77^\circ.29$ ,  $64^\circ.65$ ,  $20^\circ.33$ ,  $16^\circ.65$  and  $14^\circ.6$ .

We must certainly conclude, that the errors in JACKSONS values for the aethylene point and for the two nitrogen points amount to about 34 %.

#### § 4. Discussion of the results.

The magnetic behaviour of  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  was found analogous to that of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  and of  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , the magneton number is normal. The slight curvature of the curve in the  $1/\chi' - T$ -diagram is not yet explained. It may be due perhaps to a weak paramagnetism independent of the temperature. Possibly a similar curvation will be observed for the Co-salt, when the measurements will be made with the utmost care.

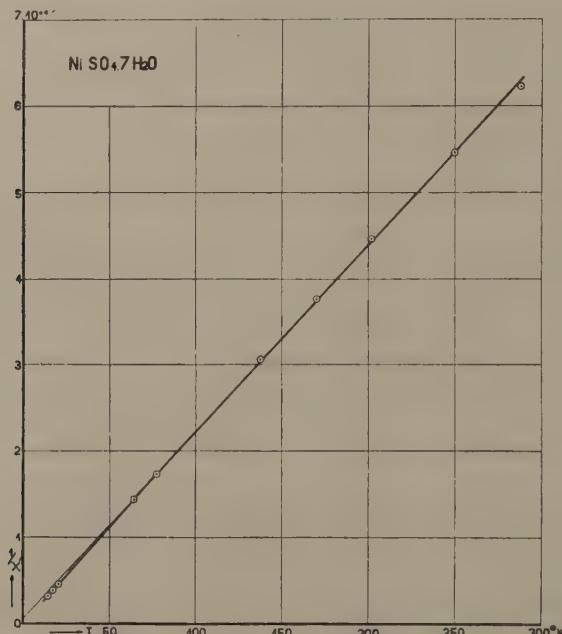


Fig. 1.

So the type of cryomagnetic anomaly, of which  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  constituted the only representant, has now vanished.

We can distinguish three types of deviation from the CURIE-WEISS law for paramagnetic salts at low temperatures.

1<sup>o</sup>. The curve in the  $1/\chi' - T$ -diagram is convex at low temperatures,  $\theta$  is negative: Co-salts<sup>1)</sup>,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , chromicsulphates<sup>2)</sup>,  $\text{CeF}_3$ <sup>3)</sup>,  $\text{CeCl}_3$ <sup>4)</sup>,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>4)</sup>.

2<sup>o</sup>. The curve in the  $1/\chi' - T$ -diagram is concave at low temperatures,  $\theta$  is negative:  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>,  $\text{MnSO}_4$ <sup>6)</sup> (non-degenerated fundamental term).

3<sup>o</sup>. At low temperatures the susceptibility is only slightly dependent on the temperature; it depends however on the intensity of the field,  $\theta$  has a high positive or negative value: anhydrous salts only e.g.  $\text{CrCl}_3$ <sup>7)</sup>,  $\text{FeCl}_2$ <sup>8)</sup>,  $\text{CoCl}_2$ <sup>7)</sup>,  $\text{NiCl}_2$ <sup>7)</sup>,  $\text{CuSO}_4$ <sup>9)</sup>.

Perhaps also  $\text{FeSO}_4$ <sup>10)</sup>,  $\text{NiSO}_4$ <sup>10)</sup>,  $\text{CuCl}_2$ <sup>9)</sup> and  $\text{MnSO}_4$ <sup>6)</sup> belong to this group. As however for these no dependence on the field has been recorded, they may also belong to group 2.

The other paramagnetic salts that have been examined (all containing much crystal water) show small deviations from the law of CURIE-WEISS and low values of  $|\theta|$ :  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ <sup>11)</sup>,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <sup>12)</sup>,  $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>13)</sup>,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}_3$ <sup>14)</sup>,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>14)</sup>,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>14)</sup>,  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>14)</sup>,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>15)</sup>.

Using the differences between the principal susceptibilities found by JACKSON we find for these susceptibilities:

<sup>1)</sup> L. C. JACKSON, loc. cit.

L. C. JACKSON and H. KAMERLINGH ONNES, Proc. Roy. Soc. A **104**, 671, 1923. Comm. Leiden 168b.

<sup>2)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, unpublished measurements.

<sup>3)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 949, 1930. Comm. Leiden 210c.

<sup>4)</sup> C. J. GORTER, W. J. DE HAAS and J. V. D. HANDEL, These Proc. **34**, 1249, 1931. Comm. Leiden 218c.

<sup>5)</sup> C. J. GORTER and W. J. DE HAAS, These Proc. **34**, 1243, 1931. Comm. Leiden 218b.

<sup>6)</sup> H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, These Proc. **21**, 322, 1932. Comm. Leiden 129b.

<sup>7)</sup> H. R. WOLTJER, Comm. Leiden 173b.

<sup>8)</sup> H. R. WOLTJER and E. C. WIERSMA, These Proc. **32**, 735, 1929. Comm. Leiden 201b.

<sup>9)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **34**, 317, 1931. Comm. Leiden 215a.

<sup>10)</sup> L. C. JACKSON, loc. cit.

<sup>11)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 676, 1930. Comm. Leiden 208b.

<sup>12)</sup> H. KAMERLINGH ONNES, and E. OOSTERHUIS, loc. cit.

<sup>13)</sup> L. C. JACKSON and H. KAMERLINGH ONNES, loc. cit.

L. C. JACKSON and W. J. DE HAAS, These Proc. **31**, 346, 1928. Comm. Leiden 187c.

[K. S. KRISHNAN, Z.S. f. Phys. **71**, 137, 1931.]

<sup>14)</sup> L. C. JACKSON, loc. cit.

<sup>15)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, These Proc. **33**, 1101, 1930. Comm. Leiden 210d.

<i>T</i>	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$
288	15.66	15.53	15.63
169.5	26.5	26.9	26.2
77.29	58.15	56.5	57.35
64.5	69.75	67.45	68.6
20.33	224	212	216
16.65	277	254	260
14.6	317	295	303

The corresponding values for  $\theta$  are: —2.0, —4.0 and —3.0, the corresponding magneton numbers: 16.03, 16.01 and 16.06<sup>1</sup>).

### § 5. Summary.

Repetition and extension of the magnetic measurements of  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  show no striking anomalies. Previous measurements at the temperatures of liquid aethylen and nitrogen must have been wrong.

At temperatures higher than those of liquid nitrogen the salt follows pretty well the law of CURIE-WEISS with  $\theta = -3.0$  and  $p = 16.01$ .

The principal susceptibilities given by JACKSON have been corrected for the new powder-measurements.

Finally the different types of anomalies at low temperatures have been described.

We wish to express our thanks to Mr. P. V. D. LEEDEN for his valuable help in the measurements.

---

<sup>1</sup>) The rule of FOEX (G. FOEX, Ann. de Phys. **16**, 174, 1921), that different  $\theta$ 's but no different  $p$ 's belong to the principal susceptibilities is thus verified within the limits of error.

**Physics.** — *Mittlere freie Weglänge, Anregungswahrscheinlichkeit und Anregungsfunktion in Natriumdampf.* (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht). Von L. S. ORNSTEIN und B. BAARS.

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

**Zusammenfassung:** Durch Vergleichen der absolut geeichten grünen *Hg*-Linie und der gelben *Na*-Linien wurde die Anregungswahrscheinlichkeit bestimmt. Dazu bedurften wir des Wirkungsquerschnitts und der mittleren freien Weglänge, welche aus der Intensitätsabnahme folgten. Zum Schluss wurde auch die Anregungsfunktion bestimmt.

Bei diesen Experimenten wurde das Natrium durch Elektronen angeregt in einem Rohr mit Oxydkathode, wie sie in Fig. 1 gezeichnet ist. Die Kathode hatte die Form eines Pilzes und wurde durch einen Wolframdraht erhitzt; das Gitter war eine Spirale von Nickeldraht und die Anode ein Zylinder aus Nickel mit einem Spalt, dessen Höhe 2.0 c.m. und dessen Durchmesser 0.8 c.m. betrug. Der Abstand zwischen der Kathode und dem Gitter wurde klein gewählt, damit man möglichst viel Elektronen erhält, weil dann der Einfluss der Raumladung am geringsten ist. Notwendig für die Messungen ist, dass es zwischen dem Gitter und der Anode kein Feld giebt. Auch war es erwünscht, wenn möglich keine Selbstabsorption zu bekommen, und daher war der Spalt der Anode der Glasswand sehr nahe gestellt. Damit man die richtige Gitterspannung messen konnte, war ein Draht an der Kathode angebracht worden. Das Natrium wurde erhalten durch Erhitzen von Natriumaziden und dreimalige Destillation des erhaltenen Natriums. Um eine nicht zu kleine Dampfspannung des Natriums zu haben, war eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich; daher war das Rohr in einem Ofen angebracht, und es stellte sich heraus, dass dieser Ofen bifilar gewickelt sein musste, da sich sonst ein Einfluss des Ofenstromes geltend machte.

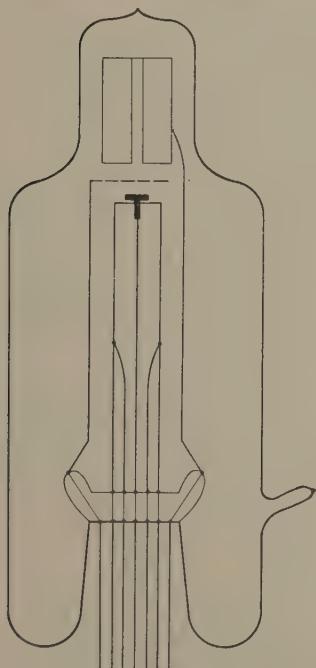


Fig. 1.

Die Intensität der Linien wurde mittels der im hiesigen Institut gebräuchlichen photographischen Methode gemessen, wobei der Spalt der Anode auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet wurde.

Die Intensitätsabnahme mit der Höhe über dem Gitter wurde bei einer Temperatur von 365° C. bestimmt (die Dampfspannung des Natriums ist dann 0.015 c.m. Hg.). Die Gitterspannung betrug 4 Volt und die Stromstärke zwischen Gitter und Anode 0.36 m.A. In Fig. 2 sind die Resultate

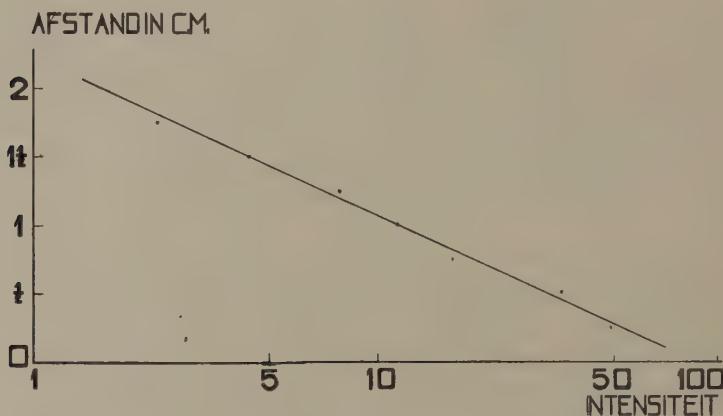


Fig. 2.

graphisch derart dargestellt dass die Intensität als Funktion der Höhe eingetragen ist.

Haben wir ein homogenes Elektronenbündel, dann wird dessen Intensität dadurch abgeschwächt, dass die Elektronen mit den *Na*-Atomen stossen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in einer Entfernung  $dx$  stösst beträgt  $\frac{dx}{\lambda}$  wenn  $\lambda$  die freie Weglänge der Elektronen ist. Die Anzahl Elektronen welche stösst, ist durch  $-\frac{dN}{N}$  gegeben wenn  $N$  die ganze Anzahl der Elektronen ist. Man findet also für die Abnahme:

$$N = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}.$$

Wenn man annimmt, dass bei dieser kleinen Stromstärke und diesem Druck die Intensität der Linien der Anzahl der Elektronen proportional ist, so ist:

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}.$$

Das Experiment ergibt eine gute Übereinstimmung mit dieser Formel, und es stellt sich also heraus, dass wirklich ein Elektron das gestossen hat.

weiter hin verloren ist, wie bei der Ableitung dieser Formel angenommen war. Aus Fig. 2 kann man jetzt die freie Weglänge  $\lambda$  berechnen.

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{x}{10 \log I} = \frac{\lambda}{\log e} = 1.16 \quad ; \quad \lambda = 1.16 \times 0.43 = 0.5 \text{ cm.}$$

Theoretisch ist  $\lambda$  bestimmt durch die Formel:

$$\lambda = \frac{1}{N \pi \sigma^2}$$

worin  $N$  = die Anzahl der Atome pro c.m.<sup>3</sup>

$\sigma$  = der Radius des Atoms bedeutet.

$N$  berechnet man aus der Anzahl Grammatome pro c.m.<sup>3</sup> bei einer Temperatur von 365° C.  $N = 2.2 \times 10^{15}$ .

Weil  $\lambda$  jetzt bekannt ist, kann man  $\sigma$  also berechnen:

$$\sigma = 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Dadurch, dass die Intensität der nichtgetrennten  $D$ -Linien mit derjenigen der  $Hg$ -Linie  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  einer absolut geeichten Quecksilberlampe verglichen wurde, kann die Anregungswahrscheinlichkeit bestimmt werden.

Die Intensität der  $Hg$ -Linie war  $3.5 \times 10^{-2}$  Watt/c.m.<sup>2</sup> berechnet auf eine Kugel von 2 c.m. Durchmesser, wenn die Länge des Rohres 4.83 c.m. war. Zum Messen dieser Grösse wurde die Linie durch Filter isoliert und dann mit einer absoluten Thermosäule gemessen. Die Absorption der Filter wurde durch einen zweiten Satz von Filtern, welcher mit dem ersten Satz identisch war, bestimmt<sup>1)</sup>. Damit die Intensität ohne grosse Zeitvariation mit derjenigen der  $Na$ -Linien zu vergleichen war, wurde die  $Hg$ -Linie bis

auf  $\frac{1}{6.7 \times 10^4}$  abgeschwächt mittels geeichter geschwärzter photographischer Platten. Die Spaltbreite des Spektrographen während der Aufnahme der  $Hg$ -Linie war 0.0013 c.m. und während der Aufnahme der  $Na$ -Linien 0.0059 c.m. und der Abbildungsmassstab war  $\frac{2}{3}$ .

Die ausgestrahlte Energie der  $Hg$ -Linie ist, berechnet auf eine Kugel:

$$3.5 \times 10^{-2} \times 4\pi \text{ Watt./Sek.}$$

Auf die Platte kommt also:

$$3.5 \times 10^{-2} \times 4\pi \times \frac{0.0013 \times 2.5}{4.83} \times \frac{1}{6.7 \times 10^4} \text{ Watt./Sek.}$$

Nun war die Beleuchtungszeit der  $Hg$ -Linie 45 Min. und diejenige der  $Na$ -Linien 90 Min. und dazu gehörten dann die Intensitäten 26 bzw. 66.

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN und E. F. M. VAN DER HELD, Ann. der Phys. **85**, 953, 1928.

Das Verhältnis der Plattenempfindlichkeit war  $\frac{3}{4}$ . Die ausgestrahlte Energie der *D*-Linien ist also :

$$3.5 \times 10^{-2} \times 4\pi \times \frac{0.0013 \times 2.5}{4.83} \times \frac{1}{6.7 \times 10^4} \times \left(\frac{45}{90}\right)^{0.885} \times \frac{66}{26} \times \frac{3}{4} \times 10^7 = 4.5 \times 10^{-2} \text{ erg/Sek.}$$

In dieser Formel ist 0.885 der SCHWARZSCHILDsche Zeitexponent. Die Anzahl der Quanten, die ausgesandt werden, ist also pro Sekunde :

$$\frac{4.5 \times 10^{-2}}{3.34 \times 10^{-12}} = 1.4 \times 10^{10}.$$

Die Intensität der *Hg*-Linie 26 bekommt man durch Abbildung der *Hg*-Lampe, welche eine Höhe von 1.3 c.m. hat; die abgebildete Oberfläche ist:  $0.0013 \times 2.5 \times 1.3$  c.m.<sup>3</sup>. Wenn wir diese Intensität mit derjenigen der *D*-Linien vergleichen sollen, dann hat man dabei diejenige Lichtmenge zu betrachten, welche durch die Oberfläche:  $0.0059 \times 2.5 \times 1.3$  c.m.<sup>2</sup> tritt. Dieses Licht kommt aus dem Volumen :

$$0.0059 \times 2.5 \times 1.3 \times 0.8 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3.$$

(0.8 c.m. ist der Durchmesser der Anode).

Die Anzahl der *Na*-Atome  $N_1$  in diesem Volumen ist

$$1.5 \times 10^{-2} \times 2.2 \times 10^{15} = 3.3 \times 10^{13}.$$

Nun war die Stromstärke zwischen dem Gitter und der Anode  $0.36 \text{ m.A.} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ C.G.S. Einheiten}$ , also die Anzahl der Elektronen pro Sekunde :

$$\frac{3.6 \times 10^{-20}}{1.59 \times 10^{-5}} = 2.3 \times 10^{15}.$$

Wir denken uns, dass die Verteilung dieser Anzahl über die Anode regelmässig ist. Durch die Grundfläche des oben berechneten Volumens tritt dann eine Anzahl von Elektronen  $N_2$  hindurch pro Sekunde :

$$2.3 \times 10^{15} \times \frac{0.059 \times 2.5 \times 0.8}{3.14 \times 0.42} = 5.3 \times 10^{13}.$$

Dann ist also die Anzahl der Stösse pro Sekunde :

$$N_1 N_2 \pi \sigma^2 = 3.3 \times 10^{13} \times 5.3 \times 10^{13} \times 3.14 \times 2.9 \times 10^{-16} = 1.6 \times 10^{12}.$$

Die Anzahl der Quanten betrug pro Sekunde:  $1.4 \times 10^{10}$ .

Man findet also, dass nur ungefähr 1 % der Stösse das Aussenden eines Lichtquanten einer der beiden *D*-Linien verursacht. Im besten Falle d.h. bei 15 Volt ist dann 5 % der Stösse effektiv, wie Fig. 3 zeigt.

Zum Schluss wurde ein Teil der Anregungsfunktion jeder der beiden *D*-Linien bestimmt<sup>1)</sup> : das Resultat ist in Fig. 3 angegeben. Man sieht,

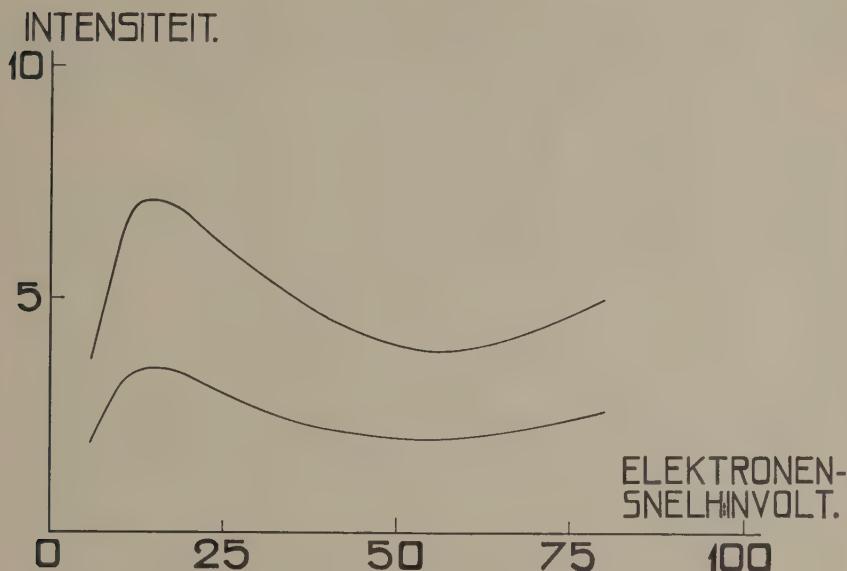


Fig. 3.

dass es ein Maximum gibt für ungefähr 15 Volt. Im Spannungsbereiche der untersucht wurde, ergaben die beiden Linien denselben Verlauf und ihr Intensitätsverhältnis war im ganzen Gebiete etwa 2 : 1. Dieses Resultat kann man auch folgendermassen formulieren. Das Verhältnis der Intensitäten bei Anregung verhält sich wie die Anzahl der Atome, welche durch Elektronenstoss ins  $p_1$  bzw.  $p_2$ -Niveau gebracht wird, d.h. also 2 : 1. Aber auch die Absorptionswahrscheinlichkeit für Strahlung von  $s$  nach  $p_1$  und  $p_2$  verhält sich wie 2 : 1. (ORNSTEIN und BURGER'sche Summenregel). Hier ist also gefunden, dass für die untersuchten Spannungen das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten gleich demjenigen der Absorptionswahrscheinlichkeiten ( $B$  von EINSTEIN) ist.

<sup>1)</sup> Herrn Kand. Phil. G. VAN BEZEY möchten wir an dieser Stelle herzlich danken für seine Hilfe bei den Messungen.

**Mathematics.** — *Ueber eine algebraische Aufgabe bei der Reduktion von algebraischen Integralen auftretend.* Von W. VAN DER WOUDE.

(Communicated at the meeting of November 28, 1931).

§ 1. Die Frage nach der Reduzierbarkeit gewisser ABELSchen Integrale hat KLUYVER<sup>1)</sup> auf das folgende algebraische Problem zurückgeführt.

Gegeben sind drei linear unabhängige quadratische Formen

$$\left. \begin{array}{l} \varphi = a_0 x^2 + 2a_1 xy + a_2 y^2 \\ \psi = b_0 x^2 + 2b_1 xy + b_2 y^2 \\ \chi = c_0 x^2 + 2c_1 xy + c_2 y^2 \end{array} \right\} \dots \dots \quad (1)$$

Angenommen wird noch, dass die sechs Nullstellen dieser Formen alle verschieden sind; der entgegengesetzte Fall hat für die Reduktion kein Interesse.

Gefragt wird:

1<sup>o</sup>. welche Beziehung muss zwischen ihren Koeffizienten bestehen, damit es möglich sei, jede von ihnen mit dem Quadrat einer Linearform, also resp. mit  $(\alpha_2^+ x - \alpha_1^+ y)^2$ ,  $(\beta_2^+ x - \beta_1^+ y)^2$ ,  $(\gamma_2^+ x - \gamma_1^+ y)^2$  zu multiplizieren, sodass die entstehenden biquadratischen Formen einer und derselben Involution angehören, welche auch ein vollständiges Quadrat

$$\tau^2 = (t_0 x^2 + 2t_1 xy + t_2 y^2)^2$$

enthält;

2<sup>o</sup>. die genannten Linearformen und  $\tau$  zu bestimmen.

Die gefragte Beziehung ist in ihrer einfachsten Form von KLUYVER<sup>2)</sup> gegeben; er zeigt weiter, dass die Bedingungen, die BOLZA<sup>3)</sup> und IGEL<sup>4)</sup> für die Reduzierbarkeit aufgestellt haben, mit der seinigen übereinstimmen.

In der hier vorliegenden Note werden auf direktem Wege die projektiv verschiedenen Formen von  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\chi$  angegeben und „konstruiert“; die gefragte Beziehung bekommt dann eine geometrische Form und man beweist leicht die Äquivalenz dieser Form mit der KLUYVERSchen. Zum Schluss wird, um zu zeigen, wie man die Linearformen und  $\tau$  finden kann, ein Beispiel durchgerechnet. Auf den Fall, dass die (nicht gegebene) Form  $\tau$  zwei zusammenfallende Nullpunkte bekommt, hoffe ich später zurückzukommen.

<sup>1)</sup> KLUYVER: Over hyperelliptische integralen...: Versl. Koninkl. Ak. v. Wetensch., 26, p. 463.

<sup>2)</sup> KLUYVER, l.c.

<sup>3)</sup> Math. Ann., Bd. 28, p. 447.

<sup>4)</sup> Monatshefte für Math. und Physik, II, p. 157.

§ 2. Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein. Die Nullpunkte von  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\chi$  seien resp.  $(A_1, A_2)$ ;  $(B_1, B_2)$ ;  $(C_1, C_2)$ ; die Linearformen haben resp. den Nullpunkt  $A^+, B^+, C^+$ . Ich nehme hier an, dass  $\tau$  zwei verschiedene Nullpunkte  $T_1$  und  $T_2$  hat; durch eine projektive Transformation können wir erreichen, dass diese die Koordinaten  $(1,0)$  und  $(0,1)$  bekommen.

Die oben erwähnte Involution  $i_4$  wird dann dargestellt durch

$$\lambda(p_0 s^4 + 4p_1 s^3 t + 4p_3 s t^3 + p_4 t^4) + \mu s^2 t^2 = 0 \dots \quad (2)$$

Ausser den beiden Punkten  $T_1$  und  $T_2$  hat diese Involution noch vier Doppelpunkte, deren Koordinaten die Wurzeln der Gleichung

$$p_0 s^4 + 2p_1 s^3 t - 2p_3 s t^3 - p_4 t^4 = 0 \dots \quad (3)$$

sind.

Die Wurzeln  $(\alpha_1, \alpha_2)$ ,  $(\beta_1, \beta_2)$ ,  $(\gamma_1, \gamma_2)$ ,  $(\delta_1, \delta_2)$  sind die Koordinaten der Punkte  $A^+, B^+, C^+$  — in dem  $(x, y)$  System durch  $(\alpha_1^+, \alpha_2^+)$ ,  $(\beta_1^+, \beta_2^+)$ ,  $(\gamma_1^+, \gamma_2^+)$  dargestellt — und noch eines vierten Punktes  $D^+$ ; es ist also in der Involution  $i_4$  ausser

$$\varphi(\alpha_2 s - \alpha_1 t)^2, \quad \psi(\beta_2 s - \beta_1 t)^2, \quad \chi(\gamma_2 s - \gamma_1 t)^2$$

noch ein vierter Element der nämlichen Form

$$\omega(\delta_2 s - \delta_1 t)^2$$

vorhanden.

Es ist klar, dass keiner der Punkte  $A^+, \dots, D^+$  mit  $T_1$  oder  $T_2$  zusammenfallen kann. Fiele z.B.  $D^+$  mit  $T_2$  zusammen und wären  $A^+, B^+, C^+$  von  $T_2$  verschieden, dan hätte  $i_4$  die Form

$$\lambda(p_0 s^4 + 4p_1 s^3 t + 4p_3 s t^3) + \mu s^2 t^2 = 0 \quad (p_3 \neq 0)$$

alle Elemente von  $i_4$  hätten dann den Nullpunkt  $T_2$ ; solch ein Element wird gebildet durch das Produkt  $\varphi(\alpha_2 s - \alpha_1 t)^2$  ( $\alpha_1 \neq 0$ );  $\varphi$  hätte dann auch den Nullpunkt  $T$ ; aber auch  $\psi$  und  $\chi$  hätten denselben Nullpunkt, was gegen die Vereinbarung ist.

Ebenso leicht zeigt man, dass nicht  $p_4$  und  $p_3$  beide gleich Null sein können, ohne dass gegen die Voraussetzungen (lineare Unabhängigkeit, verschiedene Nullpunkte) gesündigt wird.

Ich kann also

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \alpha, \quad \frac{\beta_1}{\beta_2} = \beta, \quad \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \gamma, \quad \frac{\delta_1}{\delta_2} = \delta \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \neq 0)$$

setzen, was eine kleine Vereinfachung in der Schreibweise gibt.

§ 3. Es sind also  $(\alpha, 1), \dots, (\delta, 1)$  die Wurzeln von (3); und man kann

die Verhältnisse von  $p_0, p_1, p_3, p_4$  in bekannter Weise ausdrücken durch die symmetrischen Funktionen von  $a, \dots, \delta$ , gemäss

$$2p_1 = -p_0 \Sigma a; \quad 2p_3 = p_0 \Sigma a \beta \gamma, \quad p_4 = -a \beta \gamma \delta p_0$$

wobei noch

$$\Sigma a \beta = 0. \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4)$$

Führt man diese Werte für  $p_0, p_1, p_3, p_4$  in (2) ein und werden dann  $\lambda$  und  $\mu$  so gewählt, dass das erste Glied von (2) durch  $(s-at)^2$  teilbar ist, dann ist der Quotient nur durch eine multiplikative Konstante von  $\varphi$  verschieden.

Die 3 Formen (1) sind folglich projektiv-äquivalent mit den folgenden

$$\left. \begin{array}{l} \varphi = s^2 - 2(\beta + \gamma + \delta)st - \frac{\beta \gamma \delta}{a} t^2 \\ \psi = s^2 - 2(\gamma + \delta + a)st - \frac{\gamma a \delta}{\beta} t^2 \\ \chi = s^2 - 2(a + \beta + \delta)st - \frac{a \beta \delta}{\gamma} t^2 \end{array} \right\} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5)$$

§ 4. Wir wollen' also annehmen, dass  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\chi$  schon die Gestalt (5) haben. Das Problem lautet nun, die Formen (5) zu charakterisieren, d.h. die Beziehung zwischen ihren Invarianten oder eine geometrische Interpretation dieser Beziehung anzugeben. Man findet leicht beides, wenn man noch die Formen  $\varphi'$ ,  $\psi'$  und  $\chi'$  aufstellt, von denen die erste, stets abgesehen von einem konstanten Faktor, die JACOBISCHE Kovariante von  $\psi$  und  $\chi$  ist und die beiden anderen auf analoge Weise bestimmt werden. Ihre Nullpunkte nenne ich resp.  $(A'_1, A'_2)$ ,  $(B'_1, B'_2)$ ,  $(C'_1, C'_2)$ .

Berechnet man  $\varphi'$ , dann findet man mit Hilfe von (4)

$$\varphi' = (\beta - \gamma)(\gamma s + a\delta t)(\beta s + a\delta t) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (6)$$

Der Faktor  $(\beta - \gamma)$  ist von Null verschieden, denn sonst wäre  $\varphi'$  identisch Null und die Formen  $\psi$  und  $\chi$  würden sich nur in einem konstanten Faktor von einander unterscheiden; das haben wir aber ausgeschlossen.

Die Koordinaten der Nullpunkte von  $\varphi'$ ,  $\psi'$  und  $\chi'$  sind also

$$\begin{array}{ll} A'_1 (-a\delta, \gamma), & A'_2 (-a\delta, \beta); \\ B'_1 (-\beta\delta, a), & B'_2 (-\beta\delta, \gamma); \\ C'_1 (-\gamma\delta, \beta), & C'_2 (-\gamma\delta, a); \end{array}$$

Was hierbei sofort auffällt, ist, dass die Paare

$$(B'_2, C'_1), \quad (C'_2, A'_1), \quad (A'_2, B'_1) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7)$$

einer und derselben quadratischen Involution

$$s \bar{s} = \delta^2 t \bar{t} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8)$$

angehören mit  $D^+(\delta, 1)$  als einem der Doppelpunkte; auch das Paar  $T_1, T_2$  gehört dazu.

Sind also  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\chi$  drei Formen, die der in § 1 gestellten Forderung genügen, dann kann man die 6 Nullpunkte ihrer JACOBISCHEN Kovarianten  $\varphi'$ ,  $\psi'$ ,  $\chi'$  so in drei Paare ordnen (ein Nullpunkt von  $\varphi'$  mit einem der Nullpunkte von  $\psi'$ , der andere von  $\psi'$  mit einem der Nullpunkte von  $\chi'$ ), dass diese Paare einer und derselben quadratischen Involution angehören.

Man beweist auch leicht das Umgekehrte: haben die Nullpunkte von  $\varphi'$ ,  $\psi'$  und  $\chi'$  die hier genannte Eigenschaft, dann genügen  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\chi$  der in § 1 gestellten Forderung.

Man kann in der folgenden Weise die Nullpunkte von solchen Formen  $\varphi, \psi, \chi$  konstruieren. Man ziehe durch einen Punkt drei Geraden, die einen Kegelschnitt in drei Punktpaare  $(P_1, P_2)$ ,  $(Q_1, Q_2)$ ,  $(R_1, R_2)$  einer quadratischen Involution schneiden. Man bestimme die Pole der Geraden  $Q_2 R_1, R_2 P_1, P_2 Q_1$  (oder z.B. der Geraden  $Q_1 R_2, R_1 P_1, P_2 Q_2$ ); die Verbindungsgeraden schneiden den Kegelschnitt in drei Punktpaaren  $(A_1, A_2)$ ,  $(B_1, B_2)$ ,  $(C_1, C_2)$  welche die Nullpunkte dreier quadratischer Formen  $\varphi, \psi, \chi$  bilden, die der in § 1 gestellten Forderung genügen<sup>1)</sup>.

§ 5. Drückt man die gefundene Eigenschaft der Nullpunkte von  $\varphi'$ ,  $\psi'$  und  $\chi'$  formelmässig aus, dann bekommt man sogleich die KLUYVERSche Formel.

Weil die Punktpaare (7) einer quadratischen Involution angehören, kann man ihren Koordinaten durch eine neue projektive Transformation die folgenden Werte

$$A'_1(-q, 1), \quad A'_2(r, 1), \quad B'_1(-r, 1), \quad B'_2(p, 1), \quad C'_1(-p, 1), \quad C'_2(q, 1). \quad (9)$$

Die Formen  $\varphi'$ ,  $\psi'$  und  $\chi'$  sehen dann so aus:

$$\begin{aligned}\varphi' &= s^2 + (q - r)st - qrt^2; \\ \psi' &= s^2 + (r - p)st - rpt^2; \\ \chi' &= s^2 + (p - q)st - pqt^2;\end{aligned}$$

von einer multiplikativen Konstante ist stets abgesehen.

Wir wollen ihre Invarianten durch

$$\begin{vmatrix} D'_{11} & D'_{12} & D'_{13} \\ D'_{21} & D'_{22} & D'_{23} \\ D'_{31} & D'_{32} & D'_{33} \end{vmatrix}$$

angeben; dabei ist

$$D'_{11} = -\lambda^2(q+r)^2, \quad D'_{12} = \lambda\mu\{r^2 + pq - 3r(p+q)\},$$

<sup>1)</sup> Diese Konstruktion als Antwort auf eine Bemerkung von Prof. J. WOLFF

Es sollen  $\lambda, \mu, \nu, p, q, r$  hieraus eliminiert werden.

Man kann  $\lambda, \mu, \nu$  eliminieren, indem man  $\frac{\sqrt{D'_{11} D'_{22}}}{D'_{12}}$  bestimmt; das Resultat bekommt eine einfachere Gestalt, wenn man schreibt

$$\frac{D'_{12} + \sqrt{D'_{11} D'_{22}}}{D'_{12} - \sqrt{D'_{11} D'_{22}}} = \frac{2r(p+q)}{(q-r)(r-p)}$$

wobei man

$$\sqrt{D'_{11} D'_{22}} = -\lambda\mu(p+q)(q+r)$$

nimmt.

Man findet dann sogleich

$$\frac{D'_{23} + \sqrt{D'_{22} D'_{33}}}{D'_{23} - \sqrt{D'_{22} D'_{33}}} + \frac{D'_{31} + \sqrt{D'_{33} D'_{11}}}{D'_{31} - \sqrt{D'_{33} D'_{11}}} + \frac{D'_{12} + \sqrt{D'_{11} D'_{22}}}{D'_{12} - \sqrt{D'_{11} D'_{22}}} = 2 \quad . \quad (10)$$

Umgekehrt ist (8) hinreichend, damit die Koordinaten der Nullpunkte von drei quadratischen Formen  $\varphi', \psi', \chi'$  die Werte aus (8) erhalten können, wenn man nur  $\sqrt{D'_{22} D'_{33}}, \sqrt{D'_{33} D'_{11}}, \sqrt{D'_{11} D'_{22}}$  so bestimmt hat, dass ihr Produkt gleich  $D'_{11} D'_{22} D'_{33}$  ist.

Kehren wir nun zu den Formen  $\varphi, \psi$  und  $\chi$  zurück. Ihre Invarianten werden durch

$$\begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix}$$

dargestellt;  $d_{ik}$  sei die algebraische Unterdeterminante von  $D_{ik}$  in dieser Matrix. Sind wieder  $D'_{ik}$  die analogen Invarianten von  $\varphi', \psi'$  und  $\chi'$ , dann sind diese bekanntlich proportional mit  $d_{ik}$ .

Wir kommen also zu dem Resultat:

Wenn die Formen  $\varphi, \psi$  und  $\chi$  der in § 1 gestellten Bedingung genügen, dann besteht zwischen ihren Invarianten die Beziehung

$$\frac{d_{23} + \sqrt{d_{22} d_{33}}}{d_{23} - \sqrt{d_{22} d_{33}}} + \frac{d_{31} + \sqrt{d_{33} d_{11}}}{d_{31} - \sqrt{d_{33} d_{11}}} + \frac{d_{12} + \sqrt{d_{11} d_{22}}}{d_{12} - \sqrt{d_{11} d_{22}}} = 2 \quad (\text{KLUYVER}) \quad . \quad (11)$$

Diese Bedingung ist auch genügend, wenn man  $\sqrt{d_{22} d_{33}}, \sqrt{d_{33} d_{11}}, \sqrt{d_{11} d_{22}}$  so bestimmt hat, dass

$$\sqrt{d_{22} d_{33}} \cdot \sqrt{d_{33} d_{11}} \cdot \sqrt{d_{11} d_{22}} = d_{11} d_{22} d_{33} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Diese letzte Bedingung erwähnt KLUYVER nicht.

§ 6. Es seien nun  $\varphi, \psi, \chi$  wieder in der Form (1) gegeben; gefragt wird die quadratischen Formen  $\tau$  und  $\omega$  und die Linearformen

$$\varphi^+ = a_2^+ x - a_1^+ y, \psi^+ = \beta_2^+ x - \beta_1^+ y, \chi^+ = \gamma_2^+ x - \gamma_1^+ y, \omega^+ = \delta_2^+ x - \delta_1^+ y$$

so zu bestimmen, dass

$$\varphi \varphi^{2+}, \psi \psi^{2+}, \chi \chi^{2+}, \omega \omega^{2+}, \tau^2$$

in einer biquadratischen Involution  $i_4$  vorhanden sind; diese Aufgabe soll selbstverständlich gelöst werden, ohne die in den §§ 2 und 5 angegebenen Transformationen wirklich auszuführen. Das geschieht vielleicht am übersichtlichsten an der Hand eines Beispiels; ich nehme ein von KLUYVER gegebenes Beispiel.

Es seien gegeben

$$\varphi = 5x^2 - 12xy + 4y^2, \psi = 5x^2 - 2xy + 2y^2, \chi = 7x^2 - 6xy + 2y^2$$

Ihre JACOBISCHE Kovarianten sind

$$\varphi' = 2x^2 + xy - y^2, \psi' = 3x^2 - 2xy, \chi' = 25x^2 - 10xy - 8y^2$$

mit den Nullpunkten

$$A'_1(-1, 1), A'_2(1, 2); B'_1(0, 1), B'_2(2, 3); C'_1(-2, 5), C'_2(4, 5)$$

Bildet man die Paare

$$(B'_2, C'_1), (C'_2, A'_1), (A'_2, B'_1)$$

dann kommen diese vor in der quadratischen Involution

$$7x\bar{x} - 8(x\bar{y} + \bar{x}y) + 4y\bar{y} = 0 \quad \dots \quad (13)$$

mit den Doppelpunkten (2.7) und (2.1).

Die Formen  $\varphi, \psi$  und  $\chi$  genügen also der gestellten Forderung und einer der beiden Doppelpunkte ist der Punkt  $D^+$  (§ 4), der Nullpunkt von  $\omega^+$ ; wir werden also zwei mögliche Involutionen  $i_4$ , und zwei mögliche Formen  $\tau$  finden. Wir wählen zuerst:  $D^+$  (2.7).

Dann bestimmen wir die Form  $\tau$ , wozu wir auf § 4 zurückgreifen müssen. Ihre Nullpunkte  $T_1$  und  $T_2$  hatten in dem  $(s, t)$ -System resp. die Koordinaten  $(1, 0)$  und  $(0, 1)$ ; man findet dort auch die Koordinaten der Punkte

$$D^+(\delta, 1), B'_2(-\beta\delta, \gamma), A'_1(-\alpha\delta, \gamma), A'_2(-\alpha\delta, \beta).$$

Es zeigt sich, dass

$$(T_1 T_2 B'_2 D^+) + (T_1 T_2 A'_2 A'_1) = 0;$$

ausserdem gehört das Paar  $(T_1, T_2)$ , wie in § 4 bemerkt wurde, zu der Involution (13).

Weil beide Forderungen invariante Gestalt haben, kann man durch

sie das Paar  $(T_1, T_2)$  sogleich im  $(x, y)$ -System bestimmen; man findet dann, wenn man  $(p, 1)$  und  $(q, 1)$  für die Koordinaten von  $T_1$  und  $T_2$  setzt,

$$\frac{q(7p-2)}{p(7q-2)} + \frac{(5p+2)(5q-4)}{(5q+2)(5p-4)} = 0$$

und

$$7pq - 8(p+q) + 4 = 0$$

also

$$p+q = \frac{6}{5}, \quad pq = \frac{4}{5}, \quad t = t(5x^2 - 6xy + 4y^2)$$

wo  $t$  eine Konstante ist.

Man kann dann die Involution  $i_4$  darstellen durch

$$\lambda(5x^2 - 12xy + 4y^2)(a_2^+ x - a_1^+, y)^2 + \mu(5x^2 - 6xy + 4y^2)^2$$

und die Gleichung, die die Doppelpunkte bestimmt, niederschreiben.

Von diesen Doppelpunkten ist  $(2,7)$  bekannt; man kann also das Verhältnis von  $a_1^+$  und  $a_2^+$  bestimmen. Man findet hier  $a_1^+ = 0$ . Also ist die erste Linearform  $c_1 x$  ( $c_1$  eine Konstante). Ebenso — oder durch Lösung der letzten Gleichung zur Bestimmung der Doppelpunkte, wo jetzt  $a_1^+ = 0$  — bestimmt man die anderen Linearformen und findet

$$\varphi^+ = c_1 x, \quad \psi^+ = c_2(-x+y), \quad \chi^+ = c_3 y, \quad \omega^+ = c_4(7x-2y);$$

für die letzte quadratische Form wird gefunden

$$\omega = 15x^2 - 64xy - 16y^2.$$

Mit der zweiten Lösung, wobei  $D^+$  die Koordinaten  $(2,1)$  gegeben wird, kann in ganz derselben Weise gehandelt werden.

**Chemistry. — The Coacervation of Gelatin and Chondroitin Sulphuric Acid.** By H. R. KRUYT and A. H. A. DE WILLIGEN.

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

In an address which one of us delivered before the Colloid section of the Ned. Chem. Ver. in December 1930<sup>1</sup>), he pointed out that the behaviour of the gelatin sol seems to indicate that this sol is complex, and coacervation phenomena appear near the isoelectric point. This view is brought in connection with the relation of gelatin and collagen. As one of the arguments supporting these views, the fact is mentioned, found in the earlier literature, that gelatin under certain conditions can be precipitated with chondroitin sulphuric acid. L. W. JANSSEN had directed our attention to a sentence in the Lehrbuch der physiologischen Chemie by HAMMARSTEN, in which (edition of 1907 p. 432) we read:

„In Lösungen von Leim oder Eiweiss rufen angesäuerte Lösungen der chondroitinschwefelsäuren Salzen Niederschläge hervor.“

This statement rests on a communication by MÖRNER<sup>2</sup>), which runs as follows:

„Ein mechanisches Gemenge von Chondroitsäure und Gluten in welchem das letztere in ziemlich grossem Ueberschuss vorhanden sein muss, bietet Reagentien gegenüber ein interessantes Verhalten dar; es gibt eine solche Lösung mit *Essigsäure* eine im Ueberschuss unlösliche, aus feinen, microscopisch kleinen Kugelchen verschiedener Grösse bestehende, flockige Fällung; mit *Salzsäure*, *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* eine in überschüssiger Säure leicht lösliche Fällung von derselben physikalischen Beschaffenheit: Kochsalz oder Ferrocyanikalium verhindert das Auftreten dieser Fällungen und löst sie, wenn entstanden, wieder auf.“

We have undertaken a closer investigation of this comparatively vague statement, in order to study the phenomenon in the light of the knowledge of complex-coacervation acquired since then<sup>3</sup>).

*Preparation of chondroitin sulphuric acid.*

We have prepared chondroitin sulphuric acid starting from a description by P. A. LEVENE<sup>4</sup>).

<sup>1</sup>) Cf. H. R. KRUYT, *Chem. Weekbl.* **28**, 148 (1931).

<sup>2</sup>) C. TH. MÖRNER, *Skand. Arch. Physiologie* **1**, 228 (1889).

<sup>3</sup>) Cf. H. G. BUNGENBERG DE JONG and H. R. KRUYT, *These Proceedings* **32**, 849 (1929) and further the transactions of the former with his pupils in *Bioch. Z.* **212**, 318 (1929); **221**, 182, 392 and 403 (1930); **232**, 338; **234**, 367; **235**, 185 (1931).

<sup>4</sup>) P. A. LEVENE, *Monographs Rockefeller Inst. med. Research* Nr. 18 (1922).

Cartilage of the nose of cows and of nose, shoulder-blade and ribs of calves was preserved in 30 % alcohol for at least three days, after which all the adherent parts could be easily removed. 5 kg. of the cut up pieces were washed in water, grinded in a mincing machine, and treated for two days with 2 litres of 2 % potassium hydroxide. The liquid was poured off; the residue was again treated with 5 l. of potassium hydroxide for 12 hours and washed twice with 3 l. of water.

All the liquid was filtered through cloth, and after addition of barium carbonate, it was evaporated in flat dishes on waterbath, till the volume was reduced to 5 litres. Then a thick cake was deposited, the viscous liquid standing over it was filtered through cloth, once more evaporated with barium carbonate to a volume of 2 litres, centrifuged and poured out in 16 l. of glacial acetic acid. The deposit was washed with alcohol and ether, and dried in vacuum over potassium hydroxide and sulphuric acid.

The raw product was dissolved in water, precipitated with basic lead acetate, and the precipitate was washed till the *Ba*-reaction had disappeared. For this purpose it was dissolved in diluted acetic acid with 10 % sodium acetate, and the lead was precipitated with hydrogen sulphide. A salt solution of this concentration is necessary in order to get the lead sulphide in a somewhat filtrable form (at a lower concentration there is formed a very stable lead-sulphide sol).

The yellow-brown solution, which is free from lead and barium, was dialysed in an electrodialyser between parchment membranes.

If the dialysis is continued for a long time, a preparation is obtained, which, evaporated by means of a hot current of air, is deposited as transparent brown leaflets possessing an ash-content of only 4.0 % of the dry substance. An *N*-content was found of 2.35 resp. 2.38 %, an *S*-content of 6.20 resp. 6.26 %. A solution prepared from this appears, however, soon to present sulphate reaction, to possess a low viscosity ( $\frac{1}{4}$  % sol had a relative viscosity of about 1.05) and a diminished power of precipitating gelatin. Therefore the following investigations (unless explicitly stated otherwise) have been made with a less far dialysed sol which was used as it was obtained, i.e. it was not first evaporated, nor were the sols prepared by dissolving the dried substance. The analysis of this sol yielded the following results: in 5 cc. 42.4 mg. of dry substance; of this 6.0 mg. of ashes; *N*-content of the ash-free dry substance 3.09 resp. 3.13 %; *S*-content 6.54 resp. 6.42 %.

#### *Measurements of the Viscosity of the Chondroitin Sulphuric Acid Sol.*

First of all we desired to know the characteristic properties of the viscosity of the chondroitin sulphuric acid sol; for this purpose the far dialysed sol was used.

POISEUILLE's law is followed; the same sol was measured in the same viscosimeter at three different pressures, in which the outflow times

for water were resp. 243.3, 314.8 and 434.7 sec.; the corresponding relative viscosities for the sol were 1.089, 1.089 and 1.087<sup>1)</sup>.

Then the dependence of the viscosity with regard to the *pH* was examined. Table I gives the result.

TABLE I.

pH.	Relative viscosity
2.3	1.189
2.6	1.203
3.0	1.208
3.8	1.220
4.4	1.223
6.4	1.224
8.0	1.112

Table IV (0.0—5.0) gives the same series of observations for the less far dialysed preparation, which is richer in ashes. It appears from both series that no minimum value is passed, as we always find with albumens, i.e. with ampholytes. Chondroitin sulphuric acid is a negatively charged colloid, which accordingly does not change the sign of its charge between the *pH* values 2 to 8.

*Coacervation Phenomena in Mixtures of Gelatin and Chondroitin Sulphuric Acid Sols.*

*a. Exterior.*

When mixtures are made in different proportions, starting from a 0.25 % gelatin sol and a 0.35 % chondroitin sulphuric acid sol, which had previously been brought to an equal *pH*, the typical complex-coacervation appears; turbidity takes place, which is maximum at a definite proportion of the mixture. This maximum lies at a different proportion of the mixed components, when the *pH* is modified. In the sols of the just-mentioned strengths the maxima lay as follows<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> In anticipation of experiments to be mentioned presently it may be stated here that also coacervating sols follow POISEUILLE's law: a mixture 4.0—1.0, which will be described more fully later and which is very turbid at a *pH* 3.22, gave the relative viscosities 1.033, 1.033 and 1.032 for this *pH* in the same viscosimeter under different pressures, i.e. differences which lie on the verge of accuracy.

<sup>2)</sup> Observed visually. Photometric investigations are in progress.

TABLE II.

pH.	Proportion of the volume of the sols	Proportion of the weight gelatin : chondroitin	
		In weight	In percentages
2.5	4 cc. gel. + 1 cc ch.	0.20 : 0.07	74 : 26
3.75	4.5 .. .. + 0.5 .. ..	0.225 : 0.055	87 : 15
4.5	4.9 .. .. + 0.1 .. ..	0.25 : 0.007	97 : 3

The character of the turbidity differs depending on the temperature.

At room temperature the precipitate is flocculent, under the microscope it appears to consist of long rows of very small spherical particles. After mixture at 40° the spheres are larger, clearly liquid, and present less tendency to join to flakes. If at 80° somewhat more concentrated solutions e.g. 2 or 3 % are brought together, a separation into two layers appears. On cooling the macro-coacervate gelatinates, becomes again liquid at 32—33°, and turbid when heated again. With a 10 % sodiumchloride solution it becomes first strongly opalising, and then dissolves.

All these results are in perfect harmony with the results of earlier investigation on complex-coacervation. The viscosity of the mixtures could now lead to a definitive conclusion.

*b. Measurements of the Viscosity.*

These have been carried out in analogy with those on the system gelatin-gum arabic<sup>1)</sup>. It appeared, however, to be exceedingly difficult to perform a series of measurements always at constant pH: the pH of the mixtures was not always that of the initial sols, and small pH differences, especially on the side of the gelatin, affect the viscosity greatly. Therefore mixtures of the components were made, the pH was changed by addition of acid or alkali to the gelatin solution, and the viscosity and the actual pH of the contents of the viscosimeter were measured. The latter was done both potentiometrically with the chinchydrone electrode, and colorimetrically with bromine cresol green; these methods yielded satisfactory concordant results. The pH-values in the subjoined table marked with  $\pm$  have been determined *only* colorimetrically.

Starting from the solutions of the above-mentioned strength (0.25 % gelatin and 0.35 % chondroitin sulphuric acid), the following mixtures were made (Table III).

In table IV the viscosity values at 40° are recorded for these sols at the different pH values indicated there. Corrections have been applied for time reactions. The sols are indicated according to the last column of table III.

<sup>1)</sup> H. G. BUNGENBERG DE JONG and W. A. J. DEKKER, Bioch. Z. 212, 318 (1929).

TABLE III.

Volumes		Percentages of weight of the sol		Percentages of weight of the dry substance		Notation
Gelatin	Chondroitin	Gelatin	Chondroitin	Gelatin	Chondroitin	
5.0 cc	0 cc	0.25	—	100	0	5.0—0
4.9 "	0.1 "	0.245	0.007	97	3	4.9—0.1
4.5 "	0.5 "	0.225	0.035	87	13	4.5—0.5
4.0 "	1.0 "	0.20	0.07	74	26	4.0—1.0
3.0 "	2.0 "	0.15	0.14	51	49	3.0—2.0
2.0 "	3.0 "	0.10	0.21	32	68	2.0—3.0
1.0 "	4.0 "	0.05	0.28	15	85	1.0—4.0
0	5.0 "	—	0.35	0	100	0—5.0

TABLE IV.

Mixture	pH	Relative Viscosity
5.0—0	4.72	1.080
	4.40	1.094
	4.24	1.160
	3.40	1.444
	2.33	1.366
idem (duplo)	4.72	1.079
	4.47	1.089
	4.14	1.174
	3.88	1.262
	± 3.4	1.459
4.9—0.1	2.26	1.3
	3.78	1.136
	3.95	1.039
	4.27	1.046
	4.69	1.043

TABLE IV (*Continued*).

Mixture	pH	Relative viscosity
4.5-0.5	2.25 3.29 4.04 4.34 4.85 ( $\pm$ 3.85)	1.138 1.011 1.008 1.019 1.068 1.003)
4.0-1.0	2.23 3.02 $\pm$ 3.3 3.85 4.47 5.05	1.018 1.017 1.019 1.025 1.040 1.103
3.0-2.0	2.39 3.33 3.98 4.43 5.08	1.026 1.057 1.064 1.085 1.105
2.0-3.0	2.39 2.81 3.01 3.75 4.14 4.66	1.070 1.093 1.100 1.113 1.119 1.146
*) 1.0-4.0	(2.91 (4.27	1.147) 1.150)

\*) Accurate measurement was rendered difficult by the readiness of these sols to show flocculation.

TABLE IV (Continued).

Mixture	pH	Relative Viscosity
0.0-5.0	2.30	1.193
	3.17	1.201
	3.62	1.199
	4.17	1.187
	4.56	1.171

The results of table IV are graphically represented in the figures 1 and 2. By interpolation in these figures it can be ascertained what the viscosity

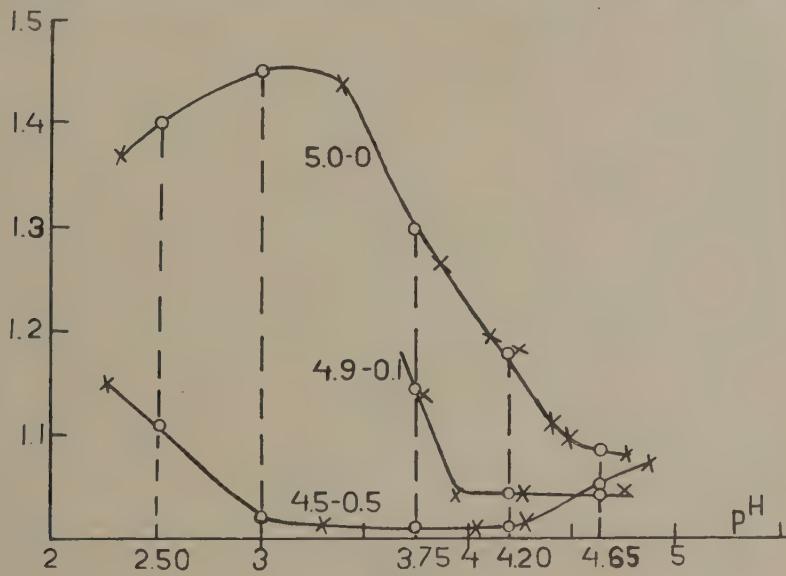


Fig. 1

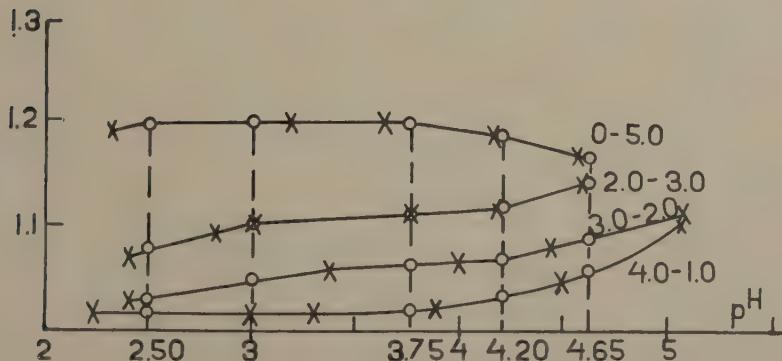


Fig. 2

is in all these mixtures at the *pH*'s 2.5, 3.0, 3.75, 4.20 and 4.65; these values of the viscosity are given in the third column of table V and indicated by O in fig. 1 and 2. In the fourth column the values of the viscosity are found calculated on the supposition that the viscosity could be calculated additively from that of the components. In the fifth column it is found what percentage the value of the third column is of that of the fourth, when both have first been diminished by unity.

The values of column 5 are represented as ordinates in the figures 3—7; the volume-mixing proportion of the sols is represented as abscissae

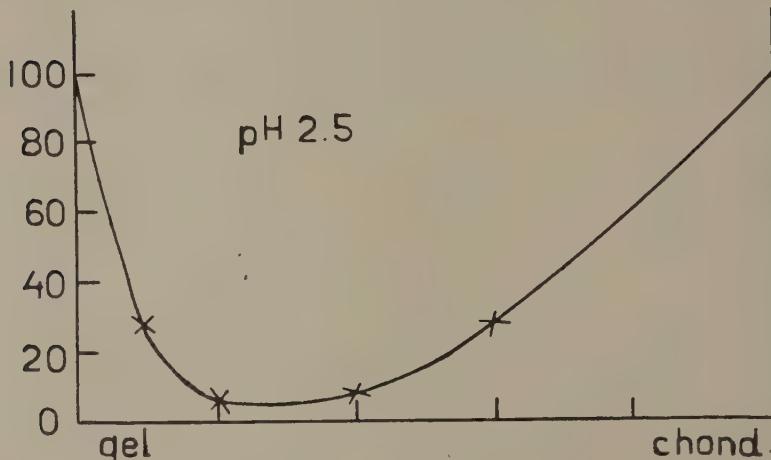


Fig. 3

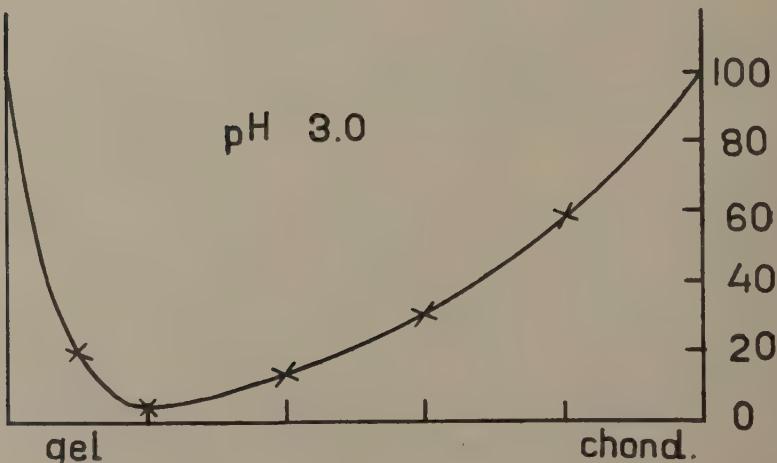


Fig. 4

These results are in perfect harmony with those found in the system

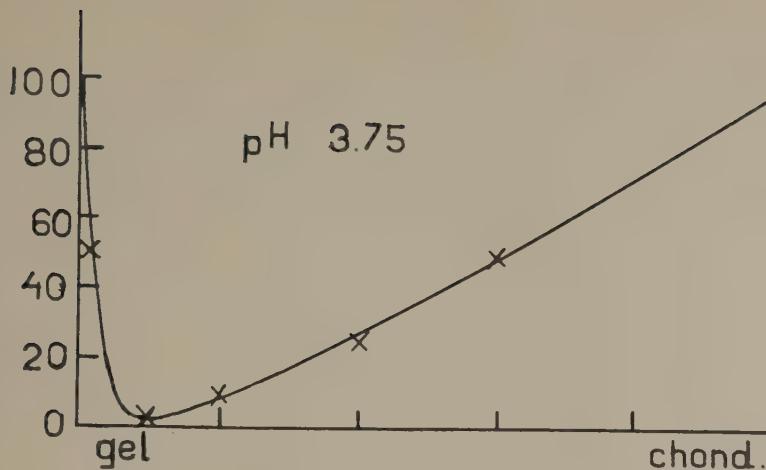


Fig. 5

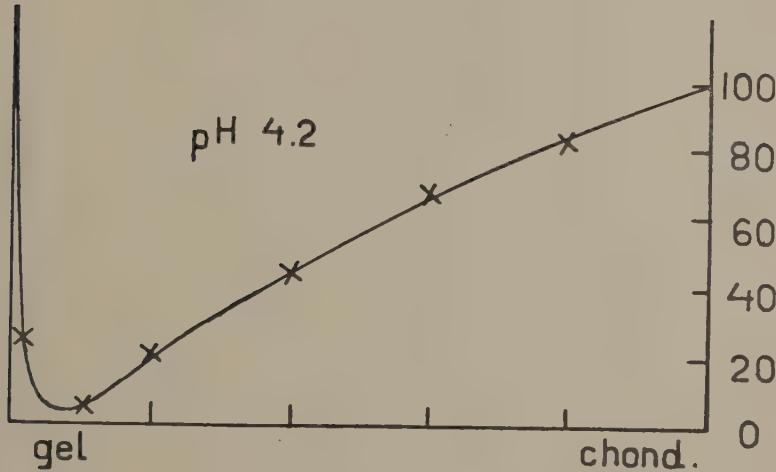


Fig. 6

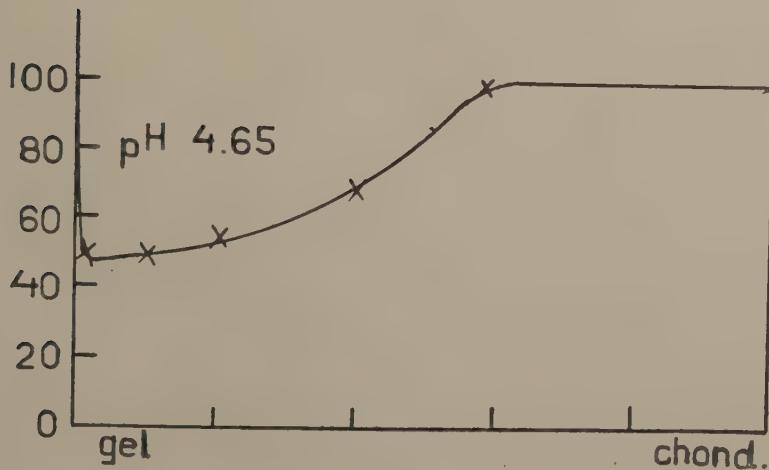


Fig. 7

TABLE V.

pH.	Mixture	Viscosity found	Viscosity additively calculated	Viscosity found as % of the additively calculated viscosity
2.5	5.0—0	1.40	1.40	100
	4.5—0.5	1.11	1.38	29
	4.0—1.0	1.017	1.36	5
	3.0—2.0	1.03	1.32	9
	2.0—3.0	1.08	1.28	28
	0—5.0	1.20	1.20	100
3.0	5.0—0	1.45	1.45	100
	4.5—0.5	1.04	1.42	10
	4.0—1.0	1.017	1.40	4
	3.0—2.0	1.05	1.35	14
	2.0—3.0	1.10	1.30	33
	(1.0—4.0)	1.15	1.25	60)
	0—5.0	1.20	1.20	100
3.75	5.0—0	1.29	1.29	100
	4.9—0.1	1.14	1.29	50
	4.5—0.5	1.01	1.26	4
	4.0—1.0	1.02	1.26	8
	3.0—2.0	1.06	1.25	24
	2.0—3.0	1.11	1.23	48
	0—5.0	1.20	1.20	109
4.2	5.0—0	1.16	1.16	100
	4.9—0.1	1.04	1.16	25
	4.5—0.5	1.01	1.16	6
	4.0—1.0	1.035	1.17	21
	3.0—2.0	1.07	1.17	42
	2.0—3.0	1.12	1.18	67
	(1.0—4.0)	1.15	1.18	83)
	0—5.0	1.19	1.19	100
4.65	5.0—0	1.09	1.09	100
	4.9—0.1	1.043	1.09	48
	4.5—0.5	1.05	1.10	50
	4.0—1.0	1.06	1.11	55
	3.0—2.0	1.09	1.12	75
	2.0—3.0	1.14	1.14	100
	0—5.0	1.17	1.17	100

gelatin-gum arabic. The strong minima that indicate the deviations of the additive course (for additive behaviour would give a horizontal line in fig. 3—7), characterise the dehydration which causes the coacervation. The minima accordingly coincide with the maxima of turbidity, mentioned in table II.

The investigations are being continued.

*Utrecht, November 1931.*

VAN 'T HOFF-Laboratory.

**Chemistry.** — *On some special cases of osmosis in binary systems.* By F. A. H. SCHREINEMAKERS.

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

We take an osmotic system

$$L(W+X) | L'(W+X) \dots \dots \dots \quad (1)$$

with a membrane permeable for the two substances  $W$  (water) and  $X$ . In order to concentrate our thoughts we put the liquid with the greater  $W$ -amount on the left side and consequently that with the greater  $X$ -amount on the right side of the membrane. If we represent the substances  $W$  and  $X$  by the points  $W$  and  $X$  and the liquids  $L$  and  $L'$  by the points  $L$  and  $L'$  of the line  $WX$ , then point  $L$  will consequently be situated to the left of point  $L'$  (fig. 1).

With respect to the directions in which the substances  $W$  and  $X$  flow through the membrane, we can now imagine four *D.T.*'s, namely

$$\left. \begin{array}{ll} a) \quad X \quad W \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ b) \quad \leftarrow \quad \leftarrow 0 * \end{array} \quad \begin{array}{ll} c) \quad X \quad W \\ \rightarrow 0 * \quad \rightarrow \\ d) \quad [\rightarrow 0 * \quad \leftarrow 0 *] \end{array} \right\} \dots \quad (2)$$

in which the sign 0 indicates an incongruent- and the sign \* a negative direction of diffusion; in binary systems those two directions always coincide (in systems with three or more substances this is not the case).

Of these four *D.T.*'s the incongruent one (viz. *d*) is not possible and for this reason it has been put between parentheses; the other three are possible indeed; experimentally we have until now indeed found examples of *a* and *b*, but not yet of *c*.

If we now leave system (1) to itself, it will towards the end of the osmosis pass into a system:

$$L_e(W+X) | L_e(W+X) \dots \dots \dots \quad (3)$$

in which the same liquid  $e$  is found on both sides of the membrane. As a special case we can imagine the quantity of this liquid  $e$  approaching zero on one of the sides of the membrane.

We imagine the final liquid  $e$  represented in fig. 1 by a point  $e$ , which must of course be situated somewhere between  $L$  and  $L'$ ; the place of this point  $e$  has been determined by the ratio of the quantities of  $L$  and  $L'$  of system (1).

From this it follows that during the osmosis the points  $L$  and  $L'$  will move and will meet at last in point  $e$ . We now may assume that the two

liquids  $L$  and  $L'$  will move towards point  $e$  during the entire osmosis, namely according to the scheme:

$$\rightarrow L \quad \leftarrow L'$$

The  $X$ -amount of liquid  $L$  then will continuously increase during the osmosis and that of liquid  $L'$  will decrease until both liquids get the same composition in point  $e$ .

Although in all systems investigated by us until now the osmosis takes place according to the scheme, discussed above, other cases also are possible for all that. It is possible namely with respect to the directions in which the liquids  $L$  and  $L'$  may move at a certain moment of the osmosis to imagine four cases, viz.:

$$\begin{array}{ll} 1) \quad \begin{matrix} L & \rightarrow \\ & \leftarrow \end{matrix} & 3) \quad \begin{matrix} L & \leftarrow \square \\ & \leftarrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} L' & \leftarrow \\ & \leftarrow \end{matrix} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} 2) \quad \begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow \square \\ \rightarrow & \end{matrix} \\ 4) \quad [\leftarrow \square \quad \rightarrow \square] \end{array} \right\} \quad \dots \quad (4)$$

which we shall call the M.S.'s (moving schemes) of the system.

When a liquid approaches point  $e$ , we shall say that it moves normally or that it changes its composition normally; when a liquid moves away from point  $e$ , however, we shall say that it moves anomalously or that its composition changes anomalously<sup>1)</sup>; the sign  $\square$  placed with an arrow indicates an abnormal movement or change. We now shall deduce:

the M.S. N<sup>o</sup>. 4, placed between parentheses, in which the two substances move anomalously, is not possible; the three other M.S.'s are possible indeed.

In order to illustrate the above, we first take a system:

$$\begin{array}{ll} L(W+X) | L'(W+X) & \left. \dots \right\} \\ DTa. \quad \begin{matrix} \leftarrow X \\ \rightarrow W \end{matrix} & \end{array} \quad (5)$$

in which  $X$  and  $W$  flow through the membrane according to *D.T. a.* As liquid  $L$  now absorbs  $X$  and gives off  $W$ , two factors consequently coöperate in order to cause the  $X$ -amount of  $L$  to increase; consequently in fig. 1 point  $L$  will move  $\rightarrow$ . As it appears in a similar way that point  $L'$  will move  $\leftarrow$ , follows the M.S. N<sup>o</sup>. 1, namely:

$$\rightarrow L \quad \leftarrow L' \quad \dots \quad (6)$$

in which the two liquids move normally and consequently also change their compositions normally.

<sup>1)</sup> The reader will easily see that a normal (anormal) movement of a liquid will also cause a normal (anormal) change of its  $X$ - and  $W$ -amounts.

With reference to future considerations we shall deduce this in still another way; for this reason we now represent the *D.T. a* by:

$$\leftarrow aX \quad \rightarrow \gamma W \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7)$$

in which  $a$  and  $\gamma$  indicate the very small quantities of  $X$  and  $W$ , flowing through the membrane between the moments  $t$  and  $t+dt$ . We now distinguish two cases.



Fig. 1

10. When  $a > \gamma$  we may say that  $a - \gamma$  quantities of a mixture have diffused towards the left. This mixture then contains a positive quantity  $a : (a - \gamma)$  of the substance  $X$  and a negative quantity  $-\gamma : (a - \gamma)$  of water. If we now represent the  $X$ -amount of this mixture by  $z$ , (and consequently its  $W$ -amount by  $1 - z$ ) we have:

$$z = \frac{a}{a - \gamma} \text{ and } 1 - z = \frac{-\gamma}{a - \gamma} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8)$$

so that  $z > 1$ . As  $z > 1$ , we cannot represent this diffusing mixture in fig. 1 by a point between  $W$  and  $X$ . If, however, we lengthen line  $WX$  up to a point  $X_1$ , which we imagine infinitely far away, this mixture is situated in a point  $d_1$  somewhere between  $X$  and  $X_1$ . As this mixture is absorbed, by liquid  $L$  and given off by  $L'$ ,  $L$  will diffuse  $\rightarrow$  and  $L' \leftarrow$ . In this way we find the *M.S. N<sup>o</sup>. 1*.

20. When  $a < \gamma$ , we may say that  $\gamma - a$  quantities of a mixture have diffused towards the right. This mixture then contains a negative quantity  $-\alpha : (\gamma - \alpha)$  of the substance  $X$  and a positive quantity  $\gamma : (\gamma - \alpha)$  of water. We now have:

$$z = \frac{-\alpha}{\gamma - \alpha} \text{ and } 1 - z = \frac{\gamma}{\gamma - \alpha} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (9)$$

so that  $z < 0$ . It is clear that this mixture will be situated in fig. 1 in a point  $d'_1$  somewhere between  $W_1$  and  $W$ . As this mixture now is given off by liquid  $L$  and is absorbed by  $L'$ , we here also find the *M.S. N<sup>o</sup>. 1* again.

We now take the osmotic system:

$$\left. \begin{array}{l} L(W + X) | L'(W + X) \\ DTb. \quad \leftarrow X \quad \leftarrow 0 * W \end{array} \right\} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (10)$$

in which  $X$  and  $W$  flow through the membrane according to the *D.T. b*:

consequently the water diffuses incongruently and negatively. If we represent this *D.T.* by :

$$\leftarrow \alpha X \quad \leftarrow \gamma W. \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

we may say that  $\alpha + \gamma$  quantities of a mixture diffuse towards the left, this mixture then contains a positive quantity  $\alpha : (\alpha + \gamma)$  of the substance *X* and also a positive quantity  $\gamma : (\alpha + \gamma)$  of water; we now have :

$$z = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \quad \text{and} \quad 1 - z = \frac{\gamma}{\alpha + \gamma} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

As  $z$  now is always positive, but smaller than 1, the diffusing mixture will now be situated in fig. 1 somewhere between *W* and *X*.

We are able to deduce, however, that this mixture cannot have every arbitrary composition<sup>1)</sup>, but that  $z$  must satisfy :

$$(\alpha + \gamma)(z - u) > 0 \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

in which *u* represents a point, always situated in fig. 1 between *L* and *L'*. As during the osmosis points *L* and *L'* change their places, point *u* will continuously shift to an other place as well.

As  $\alpha + \gamma$  is always positive, it follows from (12) :  $z > u$ , so that in fig. 1 the diffusing mixture must be situated somewhere between *u* and *X*. We now distinguish three cases.

1<sup>o</sup>. The diffusing mixture is situated in a point *d*<sub>2</sub> between *L'* and *X*. As the liquid *L* absorbs this mixture *d*<sub>2</sub>, *L* will move  $\rightarrow$ ; as the liquid *L'* gives off this mixture, *L'* will move  $\leftarrow$ . So we once more get the *M.S.* N<sup>o</sup>. 1, namely :

$$\rightarrow L \quad \leftarrow L'. \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

2<sup>o</sup>. The diffusing mixture is situated in a point *d*'<sub>2</sub> between *u* and *L'*. As liquid *L* absorbs this mixture, *L* will move again  $\rightarrow$ ; as liquid *L'* gives off this mixture, *L'* now will not move  $\leftarrow$  but  $\rightarrow$ . We then get the *M.S.* N<sup>o</sup>. 2, namely :

$$\rightarrow L \quad \rightarrow \square L' \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

in which the liquid *L'* moves anormally.

3<sup>o</sup>. The diffusing mixture accidentally coincides with point *L'*. As liquid *L'* now gives off a mixture having the same composition as liquid *L'*, this liquid will not change its composition and consequently point *L'* will not change its place either. We then have a transition — *M.S.* between N<sup>o</sup>. 1 and N<sup>o</sup>. 2 which we shall represent by :

$$\rightarrow L \quad -\square L' \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

<sup>1)</sup> These Proceedings, 32, 1305 (1929).

As liquid  $L$  does change its composition, this condition will last a single moment only; we shall refer to this later on.

We now take the osmotic system:

$$L(W+X) | L'(W+X) \\ DTc. \rightarrow 0 * X \rightarrow W \dots \dots \dots \quad (17)$$

in which  $X$  and  $W$  flow through the membrane according to the  $DT.c$ : so the substance  $X$  now diffuses incongruently and negatively.

In a similar way as above we find that the diffusing mixture must be situated now somewhere between  $W$  and  $u$ , so that we may distinguish three cases again. We find namely:

1<sup>o</sup>. when the diffusing mixture is situated between  $W$  and  $L$ , we have the *M.S.* N<sup>o</sup>. 1, namely:

$$\rightarrow L \quad \leftarrow L' \dots \dots \dots \quad (18)$$

2<sup>o</sup>. when the diffusing mixture is situated between  $L$  and  $u$ , we have the *M.S.* N<sup>o</sup>. 3, namely:

$$\leftarrow \square L \quad \leftarrow L' \dots \dots \dots \quad (19)$$

3<sup>o</sup>. when accidentally the diffusing mixture coincides with point  $L$ , we have the transition — *M.S.* between N<sup>o</sup>. 1 and N<sup>o</sup>. 3, namely:

$$-\square L \quad \leftarrow L' \dots \dots \dots \quad (20)$$

which will occur only during a single moment of the osmosis.

From the preceding considerations it follows among other things:

1<sup>o</sup>. normal movement (change in concentration) of the two liquids will occur always when  $W$  and  $X$  flow through the membrane congruently ( $DT.a$ ); it may occur also when one of the substances diffuses congruently and the other incongruently ( $DT.b$  or  $c$ ).

2<sup>o</sup>. anormal movement (change in concentration) of one of the liquids is possible only when one of the substances diffuses congruently and the other incongruently ( $DT.b$  or  $c$ ); for this, however, the diffusing mixture must besides necessarily be situated between  $L$  and  $L'$ .

3<sup>o</sup>. anormal movement (change in concentration) of both the liquids at the same time is not possible.

We can say also:

1<sup>o</sup>. the *M.S.* N<sup>o</sup>. 1, namely

$$\rightarrow L \quad \leftarrow L' \dots \dots \dots \quad (21)$$

occurs when the diffusing mixture is situated on the left side of  $L$  or on the right side of  $L'$ .

20. the *M.S.* N°. 2, namely

$$\rightarrow L \quad \rightarrow \square L' \dots \dots \dots \dots \quad (22)$$

occurs when the diffusing mixture is situated between  $u$  and  $L'$ .

30. the *M.S.* N°. 3, namely

$$\leftarrow \square L \quad \leftarrow L' \dots \dots \dots \dots \quad (23)$$

occurs when the diffusing mixture is situated between  $L$  and  $u$ .

We also may apply these considerations to osmotic systems, in which the composition of one of the liquids is kept constant in some way or other during the entire osmosis, so that only one of the two liquids is variable. Of the numerous cases I shall discuss only a few.

In the osmotic system (10) two *M.S.*'s may occur, as we have seen before in (14) and (15). When namely the diffusing mixture is situated in point  $d_2$  between  $L'$  and  $X$ , then (14) obtains viz. *M.S.* N°. 1; when, however, the diffusing mixture is situated in a point  $d'_2$  between  $u$  and  $L'$ , then (15) viz. *M.S.* N°. 2 obtains.

If we now keep the composition of the left side liquid of system (10) constant, we get the system:

$$\begin{aligned} & \text{inv } L(W + X) \mid L'(W + X) \\ & D.Tb. \quad \leftarrow X \quad \leftarrow 0 * W \dots \dots \dots \quad (24) \end{aligned}$$

We now assume that the diffusing mixture is situated in a point  $d'_2$  between  $u$  and  $L'$ , so that (15) obtains. From this follows for the variable liquid  $L'$  of system (24)

$$\rightarrow \square L \dots \dots \dots \dots \quad (25)$$

So during the osmosis the variable liquid moves away from the invariant liquid  $L$ , which remains in its place of course.

If, however, we keep the composition of the right side liquid of system (10) constant, we get the system:

$$\begin{aligned} & L(W + X) \mid \text{inv } L'(W + X) \\ & D.Tb. \quad \leftarrow X \quad \leftarrow 0 * W \dots \dots \dots \quad (26) \end{aligned}$$

When both systems (24) and (26) have the same liquids  $L$  and  $L'$  and the same membrane, they also have the same  $D.T.b$  and the same diffusing mixture  $d'_2$ , so that now also (15) obtains. From this now follows for the variable liquid  $L$  of system (26)

$$\rightarrow L \dots \dots \dots \dots \quad (27)$$

So now the variable liquid will approach the invariant liquid, whereas in (24) it moves away from it.

It follows among other things from the preceding considerations that the variable liquid  $L'$  of an osmotic system

$$\text{inv } L(W + X) \mid L'(W + X) \dots \dots \dots \quad (28)$$

may move normally or anomalously, namely

$$\leftarrow L' \text{ or } \rightarrow \square L' \dots \dots \dots \quad (29)$$

It depends upon the position of the diffusing mixture which of these two cases will occur. As during the osmosis liquid  $L'$  and consequently also the diffusing mixture change continuously, we may put the question:

Can the direction, in which the variable liquid moves, turn round during the osmosis?

This is not possible, however. Let us assume namely that the variable liquid should move first in the one- and afterwards in the opposite direction, then there will be a series of points in which the variable liquid has been twice. If we call one of these points  $q$ , we should during the osmosis twice have the system:

$$\text{inv } L(W + X) \mid L'(q) \dots \dots \dots \quad (30)$$

in which the variable liquid  $L'$  would move one time towards the left, and an other time towards the right. As, however, the system both times has the same liquids and the same membrane, this is not possible.

Such a turning round of the movement could consequently occur experimentally only then when the nature of the membrane should change considerably during the osmosis; we shall leave this case, which embraces a combination of all previous ones, out of consideration here.

When the diffusing mixture of system (24) viz.

$$\begin{aligned} & \text{inv } L(W + X) \mid L'(W + X) \\ & DTb. \quad \leftarrow X \quad \leftarrow 0 * W \dots \dots \dots \quad (31) \end{aligned}$$

is situated in a point  $d'_2$  between  $u$  and  $L'$  (fig. 1) for the variable liquid obtains:

$$\rightarrow \square L' \dots \dots \dots \dots \dots \quad (32)$$

We now may put the question: what composition will this liquid  $L'$  get towards the end of the osmosis?

As the movement of liquid  $L'$  can not turn about,  $L'$  will come nearer to  $X$  continuously (unless, as we shall see further on, something else happens, namely the setting in of a stationary state). If we now imagine  $X$  to be a liquid, then (31) at a certain moment would pass into a system:

$$\text{inv } L(W + X) \mid L'(X) \dots \dots \dots \dots \quad (33)$$

in which the variable liquid consists of pure  $X$ ; it is clear now that the

osmosis in this system must now take place according to *D.T. a* or *c*, namely:

$$a) \leftarrow X \rightarrow W \quad c) \rightarrow 0 * X \rightarrow W \quad \dots \quad (34)$$

As, however, in system (31) the *D.T. b* occurs, *b* must at a certain moment pass into *a* or *c*. If we compare *b* with *a* and with *c*, and if we bear in mind that the incongruent *D.T.* (viz. *d*) cannot occur, we see that *b* must pass into *a*; we then have the transition — *D.T.*:

$$\leftarrow X \quad - W \quad \dots \quad (35)$$

so that only the substance *X* diffuses towards the left; consequently the diffusing mixture is now situated in point *X*.

From this it appears that the diffusing mixture out of point  $d'_2$  sooner comes to point *X* than liquid  $L'$ ; so at a certain moment of the osmosis



Fig. 2

the diffusing mixture will coincide with point  $L'$ . If in fig. 2 we represent this point by *s*, we now have an osmotic system,

$$\text{inv } L(W + X) \mid L'_s(W + X) \quad \dots \quad (36)$$

in which liquid  $L'$  gives off a diffusing mixture, now having the same composition as liquid  $L'$ . Now a stationary state sets in, which we represent by:

$$\text{inv } L(W + X) \mid \text{stat. } L'_s(W + X) \quad - L'_s \quad \dots \quad (37)$$

The variable liquid now does not change its composition any more, but its quantity decreases continuously until at last all the liquid on the right side of the membrane will disappear. I shall refer to this later on.

From this it appears that system (31) cannot pass into (33), but that first the stationary system (37) will be formed, in which the variable liquid will disappear at last.

Above we have seen that in a point *s* (fig. 2) the diffusing mixture of system (31) can get the same composition as the variable liquid; in general, however, this will take place a second time in a point  $s_1$  between *L* and *s* (fig. 2). We then have the system:

$$\text{inv } L(W + X) \mid L'_{s_1}(W + X) \quad \dots \quad (38)$$

which is also stationary, but in unstable condition. If namely we imagine

that the diffusing mixture through some little disturbance or other comes a little to the left (or to the right) of point  $s_1$ , then the variable liquid  $L'$  will move  $\rightarrow$  viz. towards  $s$  (or  $\leftarrow$  viz. towards  $L$ ) and arrive at last in point  $s$  (or  $L$ ).

With the aid of these considerations we are now able to answer also the question: in what direction will the variable liquid of an arbitrary system:

$$\text{inv } L(W+X) | L'(W+X) \dots \dots \dots \quad (39)$$

move during the osmosis and what composition will this liquid get towards the end of the osmosis? We now distinguish several cases.

10. When no stationary point occurs, the variable liquid moves normally viz.  $\leftarrow$ ; then a system:

$$\text{inv } L(W+X) | L(W+X) \dots \dots \dots \quad (40)$$

occurs, in which the variable liquid has the same composition as the invariant liquid.

20. When two stationary points  $s_1$  and  $s$  (fig. 2) occur, we distinguish three cases.

a. when at the beginning of the osmosis the variable liquid is situated between  $L$  and  $s_1$  (fig. 2), then it moves  $\leftarrow$  viz. normally; system (39) then passes into (40).

b. when at the beginning of the osmosis the variable liquid is situated between  $s$  and  $X$ , it also moves  $\leftarrow$  viz. normally; system (39) then passes into system (37) in which the liquid on the right side of the membrane disappears.

c. when at the beginning of the osmosis the variable liquid is situated between  $s_1$  and  $s$ , then it moves  $\rightarrow$  viz. abnormally; now system (39) also passes into (37), so that now the right side liquid disappears also.

In the osmotic system

$$L(W+X) | L'(W+X) \dots \dots \dots \quad (41)$$

in which the two liquids are variant, the liquids may move according to one of the M.S.'s Nos 1, 2 or 3. We now are able to deduce that towards the end of the osmosis system (41) will pass into a system (3), in which the liquids on both sides of the membrane have the same composition, but in which the quantity of one of these liquids also can approach zero. Although a consideration of these cases is left to the reader, I yet wish to draw the attention to a single point.

Above namely we have seen that the movement of a variable liquid cannot turn round when the other liquid is invariant; this is possible, however, when both the liquids are variant and one of them e.g.  $L'$  comes

with an anormal movement in a stationary point  $s$  (fig. 2), belonging to the other liquid  $L$ . Then, however, no stationary state will set in because liquid  $L$  (which is not invariant now, but variable) then changes its composition, so that the stationary point  $s$  shifts its place also. I leave a further consideration to the reader.

*Lab. of Inorg. Chemistry.*

*Leiden.*

---

**Chemistry. — The Formation of *cis-cis*-Muconic Acid and Phenoquinone in the Oxidation of Phenol with Peracetic Acid.** By J. BÖESEKEN and R. ENGELBERTS.

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

Some time ago it was found that naphtalene with peracetic acid gave a fairly good yield of allo-cinnamic carbonic acid: hence that one of the benzene nuclei is cut through and opened near the other nucleus.

Then this oxidation method was applied to the orthoquinone, and actually the muconic acid was obtained, which according to this method of formation must be the *cis-cis*-muconic acid, and accordingly differs greatly as regards melting-point, from the muconic acid that has been known for a long time.

It was also found that benzene was not attacked. If we bring a hydroxyl group into the nucleus, the attackability is considerably increased, and peracetic acid, particularly highly concentrated acid, really acts rapidly on it.

The result of this oxidation is very remarkable: as principal product the *cis-cis*-muconic acid is formed; with 20 % peracetic acid 3.1 gr. of this acid was obtained from 5 gr. of phenol. Besides, however, also phenoquinone is formed.

The process of the oxidation is presumably as follows. The oxidation is directed both to the carbon atom in the ortho- and that in the para-position. The result of the first is the cleaving of the nucleus and the formation of *cis-cis*-muconic acid, of the latter the formation of para-quinone, which combines with two molecules of phenol, and is then separated as phenoquinone.

The para-quinone itself is not attacked, the pheno-quinone slowly: it seems as if the phenol, by its combining with the quinone, is more or less protected from the action of the peracetic acid.

Besides these main products there is also formed a little of a reducing substance, probably glyoxylic acid and maleinic acid.

The investigation is continued in various directions, in which it was found, among other things, that pyro catechol with the calculated quantity of peracetic acid gives an excellent yield of *cis-cis*-muconic acid. By these syntheses this acid has become very easily accessible, in our opinion this method of formation is the simplest transition from the aromatic to the aliphatic compounds.

*Laboratory of Organic Chemistry of the  
Technical University.*

*Delft, November 1931.*

**Mathematics. — *Ueber unitäre Geometrien konstanter Krümmung.***

Von J. A. SCHOUTEN und D. VAN DANTZIG. (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE).

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

*Einleitung.*

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> hat einer von uns gezeigt, dass ein Hermitesches Tensorfeld  $n$ -ten Ranges eine lineare, im allgemeinen nicht integrale Uebertragung erzeugt. In einer weiteren Arbeit<sup>2)</sup> haben wir die in dieser Weise entstehenden "unitären" Geometrien insbesondere in Bezug auf ihre Krümmungseigenschaften untersucht. Während bei der Geometrie eines gewöhnlichen Fundamental-tensors die Uebertragungsparameter als symmetrisch angenommen werden können, weil die für die Asymmetrie charakteristische Grösse  $S_{\lambda\mu}^{ijy}$  nicht vom Fundamental-tensor abhängt, ist sie in der unitären Geometrie durch den Fundamental-tensor bestimmt, sodass die Uebertragung hier im allgemeinen asymmetrisch ist. Der einfachste Fall ist der integrale, wo sowohl  $S_{\lambda\mu}^{ijy}$  als die Krümmungsgrösse verschwinden. Der nächst einfache ist der Fall "konstanter Krümmung", der durch das Verschwinden von  $S_{\lambda\mu}^{ijy}$  zusammen mit der Isotropie der Krümmungsgrösse charakterisiert ist.

Wir beweisen im Folgenden zunächst, dass es im integraalen Fall immer Cartesische Koordinatensysteme gibt. Sodann, dass sich das Linienelement im Falle konstanter Krümmung stets auf eine bestimmte Normalform bringen lässt, die sich auch ergibt wenn man in eine  $P_n$  eine der CAYLEY-KLEINSchen entsprechende Massbestimmung einführt mit Hilfe einer Hermiteschen an Stelle einer gewöhnlichen Quadrik. Es ist aber gerade diese Geometrie, die in zwei speziellen Fällen als elliptische und hyperbolische Geometrie zuerst von FUBINI<sup>3)</sup> und STUDY<sup>4)</sup> betrachtet wurde und die in einem eben erschienenen Werke über projektive Geometrie von CARTAN<sup>5)</sup> ausführliche Erörterung und Anwendung findet. Damit wäre der Anschluss der unitären Geometrie an

<sup>1)</sup> J. A. SCHOUTEN, Ueber unitäre Geometrie, Proc. Kon. Akad. v. Wet., **32** (1929) 457—465, weiterhin zitiert als U.G. I.

<sup>2)</sup> J. A. SCHOUTEN und D. VAN DANTZIG, Ueber unitäre Geometrie, Math. Ann. **103** (1930) 319—346, weiterhin zitiert als U.G. II.

<sup>3)</sup> G. FUBINI, Sulle metriche definite da una forma Hermitiana, Atti Instit. Veneto **63**<sup>1</sup> (1903/4) 502—513.

<sup>4)</sup> E. STUDY, Kürzeste Wege im komplexen Gebiet, Math. Ann. **60** (1905) 321—378.

<sup>5)</sup> E. CARTAN, Leçons sur la géométrie projective complexe, Paris (1931) Gauthiers—Villars.

das Bestehende erreicht. Schliesslich beweisen wir, dass zwei Mannigfaltigkeiten mit unitärer Geometrie konstanter Krümmung dann und nur dann isometrisch auf einander abgebildet werden können, wenn die Krümmungskonstanten gleich sind und überdies die beiden Hermiteschen Fundamentaltensoren denselben Trägheitsindex haben.

### § 1. In sich ebene unitäre Geometrien.

Neben den Urvariablen  $\xi^v (a, \dots, \omega = 1, \dots, n)$  einer  $X_n$ <sup>1)</sup> betrachten wir die komplex Konjugierten  $\bar{\xi}^N (A, \dots, \Omega = \bar{1}, \dots, \bar{n})$ . Es werden nur solche Transformationen zugelassen, bei denen die neuen  $\xi^v$  (die wir mit  $\xi^v$  bezeichnen) *analytische* Funktionen der  $\xi$  und die  $\bar{\xi}^N$  die dazu konjugierten (also auch analytischen) Funktionen der  $\bar{\xi}^N$  sind. Von allen vorkommenden Funktionen wird vorausgesetzt, dass sie *halbanalytisch*, d.h. analytisch in den  $2n$  Variablen  $\xi^v, \bar{\xi}^N$  sind.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Affinoren oder *Affinoren erster Art* sind die *Affinoren zweiter Art*<sup>2)</sup> geometrische Objekte, deren Transformationsweise genau so definiert ist in Bezug auf die  $\xi^v$  wie die der gewöhnlichen Affinoren in Bezug auf die  $\bar{\xi}^N$ . Sie tragen nur Indizes des grossen griechischen Alphabets. *Hermitesche Affinoren*<sup>2)</sup> tragen sowohl kleine als grosse Indizes und transformieren sich dementsprechend, z.B.

$$\left. \begin{aligned} P_{\lambda'}^{\mu'}{}^N &= P_{\alpha}{}^{\beta} A_{\lambda'}^{\alpha} \bar{A}_{\beta}^N; \quad A_{\lambda'}^v = \partial_{\lambda'} \xi^v; \quad \partial_{\lambda'} = \frac{\partial}{\partial \xi^v} \\ \bar{A}_{\Gamma}^N &= \partial_{\Gamma} \bar{\xi}^N; \quad \partial_{\Gamma} = \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}^N} \end{aligned} \right\} \dots \quad (1.1)$$

Zu jedem Affinor gehört der zu ihm konjugiert komplexe, der denselben Kernbuchstaben bekommt aber überstrichen; z.B. gehört  $\bar{v}^N$  zu  $v^v$  und  $\bar{P}_{\lambda'}^{\mu'}{}^N$  zu  $P_{\lambda'}^{\mu'}{}^N$ .<sup>3)</sup>

Ein Skalar  $p$  soll *analytisch* heißen, wenn er entweder in den  $\xi^v$  oder in den  $\bar{\xi}^N$  analytisch und im betrachteten Gebiet regulär ist. Dazu ist notwendig und hinreichend dass er entweder den CAUCHY-RIEMANNSchen Gleichungen

$$\partial_M p = 0; \quad \partial_{\mu} \bar{p} = 0, \dots \quad (1.2)$$

oder den Gleichungen

$$\partial_{\mu} p = 0; \quad \partial_M \bar{p} = 0, \dots \quad (1.3)$$

genügt. Affinoren erster bzw. zweiter Art sollen *analytisch* heißen wenn ihre Bestimmungszahlen analytische, im betrachteten Gebiet reguläre Funktionen der  $\xi^v$  bzw. der  $\bar{\xi}^N$  sind. Diese Eigenschaft ist bei den er-

1) Unter  $X_n$  verstehen wir eine  $n$ -dimensionale Mannigfaltigkeit.

2) Vgl. U.G. II, S. 322.

3) In U.G. I und II schrieben wir  $\xi^N$  statt  $\bar{\xi}^N$  und  $P_{\lambda'}^{\mu'}{}^N$  statt  $\bar{P}_{\lambda'}^{\mu'}{}^N$ . Diese Schreibweise führt aber zu Unzuträglichkeiten, insbesondere bei physischen Anwendungen.

laubten Transformationen invariant. Ist ein Affinor analytisch, so ist sein konjugierter es ebenfalls.

Eine Uebertragung sei gegeben durch  $n^3$  Parameter  $\Gamma_{\lambda\mu}^\nu$  und ihre konjugierten  $\bar{\Gamma}_{\lambda M}^N$ , die die kovariante Differentiation bestimmen:

$$\left. \begin{aligned} \nabla_\mu v^\nu &= \partial_\mu v^\nu + \Gamma_{\lambda\mu}^\nu v^\lambda, \\ \bar{\nabla}_M v^\nu &= \partial_M v^\nu, \\ \bar{\nabla}_M \bar{v}^N &= \partial_M \bar{v}^N + \bar{\Gamma}_{\lambda M}^N \bar{v}^\lambda, \\ \nabla_\nu \bar{v}^N &= \partial_\nu \bar{v}^N, \\ \delta v^\nu &= d\xi^\mu \nabla_\mu v^\nu + d\xi^M \bar{\nabla}_M v^\nu = dv^\nu + \Gamma_{\lambda\mu}^\nu v^\lambda d\xi^\mu; \text{ konj.}^1 \end{aligned} \right\} . \quad (1.4)$$

Eine  $X_n$  mit einer solchen Uebertragung heisst  $K_n$ . Eine Uebertragung heisst *analytisch*, falls die kovariante Ableitung eines jeden analytischen Affinors analytisch ist. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn die  $\Gamma_{\lambda\mu}^\nu$  analytisch sind.

Aus den  $\Gamma_{\lambda\mu}^\nu$  lassen sich drei Grössen bilden: die für die Asymmetrie der Uebertragung charakteristische Grösse

$$S_{\lambda\mu}^\nu = \Gamma_{[\lambda\mu]}^\nu, \text{ konj.}, \quad \dots \quad (1.5)$$

die gewöhnliche Krümmungsgrösse

$$R_{\lambda\mu\lambda}^\nu = -2 \partial_{[\lambda} \Gamma_{\mu]\nu}^\nu - 2 \Gamma_{\alpha[\lambda}^\nu \Gamma_{\mu]\alpha}^\alpha, \text{ konj.}, \quad \dots \quad (1.6)$$

und die für die Nicht-analytizität der Uebertragung charakteristische Hermitesche Krümmungsgrösse

$$R_{\lambda\mu\lambda}^\nu = -\partial_\lambda \Gamma_{\mu\lambda}^\nu, \text{ konj.}, \quad \dots \quad (1.7)$$

Verschwinden diese Grössen sämtlich, so heisst die  $K_n$  *in sich eben*. Nur in einer in sich ebenen  $K_n$  sind die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \nabla_\mu w_\lambda &= 0, \\ \bar{\nabla}_M w_\lambda &= 0 \end{aligned} \right\} . \quad \dots \quad (1.8)$$

unbeschränkt integrierbar. Denn die Integritätsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \nabla_{[\lambda\mu]} w_\lambda = \frac{1}{2} R_{\lambda\mu\lambda}^\nu w_\nu + S_{\lambda\mu}^\alpha \nabla_\alpha w_\lambda, \\ 0 &= \bar{\nabla}_\alpha \nabla_\mu w_\lambda - \nabla_\mu \bar{\nabla}_\alpha w_\lambda = R_{\lambda\mu\lambda}^\nu w_\nu \end{aligned} \right\} . \quad \dots \quad (1.9)$$

sind dann und nur dann eine Folge von (1.8), wenn  $S_{\lambda\mu}^\nu$ ,  $R_{\lambda\mu\lambda}^\nu$  und  $R_{\lambda\mu\lambda}^\nu$  verschwinden. Es gibt also  $n$  linear unabhängige kovariante Vektorfelder die kovariant konstant, und infolgedessen *analytische* Gradientfelder sind.

<sup>1)</sup> Der Zusatz "konj." bedeutet, dass auch die konjugierte Gleichung ausgeschrieben zu denken ist, wie dies in (1.4) teilweise noch explizit geschehen ist.

Zu jedem dieser Vektoren lässt sich also ein *analytischer* Skalar wählen, der eben diesen Vektor zum Gradienten hat. Werden diese  $n$  analytische Skalare als neue Variablen  $\xi^k$  eingeführt, so gehen die  $n$  Vektoren in die kovarianten Massvektoren  $e_i^k$  über; diese sind also konstant:

$$de_i^k + \Gamma_{ij}^h e_h^k d\xi^j = 0 \quad \dots \quad (1.10)$$

und es verschwinden demnach alle  $\Gamma_{ij}^k$ . Ein Koordinatensystem in Bezug auf welches die  $\Gamma_{ij}^k$  identisch verschwinden heisst *Cartesisch*. Offenbar geht ein Cartesisches System durch jede *lineare* (nicht notwendig homogene) Transformation in ein ebensolches über.

Es gilt also:

**Satz I.** In einer  $K_n$  gibt es dann und nur dann ein Cartesisches Koordinatensystem, wenn  $S_{\lambda\mu}^{\nu\nu}$ ,  $R_{\nu\mu\lambda}^{\nu\nu}$  und  $R_{\lambda\mu\lambda}^{\nu\nu}$  verschwinden.

Wird in einer  $X_n$  mit Hilfe eines Hermiteschen Fundamentaltensors

$$a_{\lambda M} = \bar{a}_{M\lambda} \quad \dots \quad (1.11)$$

eine Hermitesche Massbestimmung eingeführt

$$ds^2 = a_{\lambda M} d\xi^\lambda d\bar{\xi}^M \quad \dots \quad (1.12)$$

so nennen wir die  $X_n$  eine  $U_n$  und die in ihr herrschende Geometrie *unitär*. Das Herauf- und Herunterziehen von Indizes geschieht ähnlich wie im RIEMANNSchen Falle mit Hilfe von  $a_{\lambda M}$  und des reziproken Tensors  $a^{M\nu} = \bar{a}^{\nu M}$ , definiert durch

$$a_{\lambda M} a^{M\nu} = A_\lambda^\nu ; \quad a_{A\mu} a^{\mu N} = \bar{A}_A^N \quad \dots \quad (1.13)$$

In U. G. I. wurde bewiesen, dass durch  $a_{\lambda M}$  eine lineare Uebertragung eindeutig festgelegt ist mit den Parametern

$$\left. \begin{aligned} I_{\lambda\mu}^\nu &= a^{\Sigma\nu} \partial_\mu a_{\lambda\Sigma}, \\ \bar{I}_{A M}^N &= a^{N\sigma} \partial_M a_{A\sigma} = \bar{a}^{\sigma N} \partial_M \bar{a}_{A\sigma} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (1.14)$$

und dass, wie aus (1.14) folgt,  $R_{\nu\mu\lambda}^{\nu\nu}$  in einer  $U_n$  identisch verschwindet,  $R_{\lambda\mu\lambda}^{\nu\nu}$  dagegen nur wenn die Uebertragung analytisch ist.

Wir beweisen:

**Satz II.** In einer  $U_n$  existiert dann und nur dann ein System von Variablen  $\xi^k$ ;  $h, \dots, m = 1, \dots, n$ ; in Bezug auf welches (1.12) die Form

$$ds^2 = \sum_{K=\bar{k}}^* \varepsilon d\xi^K d\bar{\xi}^{K-1}) \quad \dots \quad (1.15)$$

1)  $\sum^*$  bedeutet stets, dass eine Gleichung zwar für das in der Gleichung selbst verwendete Koordinatensystem Gültigkeit hat, aber keine, oder wenigstens nicht die allgemeinste Koordinatentransformation verträgt.

annimmt, wo die  $\varepsilon_k$  unabhängig von einander die Werte  $+1$  und  $-1$  haben können, wenn  $S_{\lambda\mu}^{...}$  und  $R_{\lambda\mu}^{...}$  verschwinden.

*Beweis.* Dass die Bedingung hinreichend ist, folgt sofort aus (1.7) und (1.14). Es sei  $S_{\lambda\mu}^{...} = 0$ ,  $R_{\lambda\mu}^{...} = 0$ . Da die  $U_n$  dann in sich eben ist, gibt es infolge des Satzes I ein Cartesisches Koordinatensystem. In Bezug auf dieses System sind dann aber infolge (1.14) die  $a_{\lambda M}$  konstant. Nach einem bekannten Satze der Algebra gibt es nun aber eine lineare Transformation, die das Cartesische System  $\xi^k$  in ein ebensolches überführt, in Bezug auf welches  $a_{\lambda M}$  in irgendeinem Punkte und folglich in allen Punkten die Bestimmungszahlen

$$a_{iJ} = \begin{cases} \pm 1, & J = \bar{i} \\ 0, & J \neq \bar{i} \end{cases} \quad \dots \quad (1.16)$$

hat; in Bezug auf dieses System nimmt  $ds^2$  also die Form (1.15) an, w.z.b.w.

## § 2. Unitäre Geometrien konstanter Krümmung.

In einer  $P_n$ <sup>1)</sup> mit den  $n+1$  homogenen Koordinaten  $x^a$  ( $a, \dots, g = 0, 1, \dots, n$ ) sei eine nichtdegenerierte Hermitesche bilineare Gleichung

$$a_{\alpha\beta} x^\alpha \bar{y}^\beta = 0^2 \quad \dots \quad (2.1)$$

gegeben mit den von  $x^a$  und  $x^b$  unabhängigen Koeffizienten  $a_{\alpha\beta}$ , die der Hermiteschen Symmetriebedingung

$$a_{\alpha\beta} = \bar{a}_{\beta\alpha} \quad \dots \quad (2.2)$$

genügen und nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt sind.

In Anschluss an FUBINI<sup>3)</sup> und STUDY<sup>4)</sup> definieren wir die Entfernung zweier Punkte  $x^a$  und  $y^a$  durch die Gleichung

$$Dist. (x, y) = \pm \frac{1}{k} \log \frac{\varrho_1}{\varrho_2}, \quad \dots \quad (2.3)$$

wo  $k$  eine Konstante ist, deren Wahl noch frei ist und die die Längeneinheit festlegt, während  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  die Wurzeln der Gleichung

$$a_{\alpha\beta} (x^\alpha + \varrho y^\alpha) (\bar{x}^\beta + \varrho \bar{y}^\beta) = 0 \quad \dots \quad (2.4)$$

sind. Die Entfernung ist also vorläufig nur noch bis auf das Vorzeichen, den Faktor  $k$  und eine additive Konstante, die ein ganzes Vielfaches von  $\pi k$  ist, bestimmt. Wir werden später in einigen Spezialfällen so über  $k$

1) Unter  $P_n$  verstehen wir eine  $X_n$  mit einer gewöhnlichen projektiven Geometrie.

2)  $h$  bedeutet, dass eine Gleichung (analytische) lineare homogene Koordinatentransformationen verträgt.

3) und 4) siehe Note 3 und 4 auf S. 1293.

verfügen können, dass  $Dist(x, y)$  stets reell wird. Werden  $x^c$  und  $y^c = x^c + dx^c$  infinitesimal benachbart gewählt, so geht (2.4) über in

$$a_{\alpha\beta} (\epsilon x^\alpha + dx^\alpha) (\bar{x}^\beta + d\bar{x}^\beta) \stackrel{h}{=} 0, \quad \dots \quad (2.5)$$

wo  $\epsilon = \varrho + 1$  infinitesimal ist; und (2.3) bis auf Größen zweiter Ordnung in

$$ds = \pm \frac{1}{2} ki \log \frac{1 - \epsilon_1}{1 - \epsilon_2} = \pm \frac{1}{2} ki (\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad \dots \quad (2.6)$$

Da  $\epsilon$  infinitesimal sein soll, wird die Unbestimmtheit der additiven Konstante aufgehoben und  $ds^2$  ist somit bis auf den Faktor  $k^2$  eindeutig bestimmt. Man berechnet leicht, dass

$$ds^2 \stackrel{h}{=} k^2 \frac{2a_{\alpha\beta} a_{\gamma\delta} x^{[\alpha} dx^{\gamma]} \bar{x}^{[\beta} d\bar{x}^{\delta]}}{a_{\alpha\beta} a_{\gamma\delta} x^\alpha \bar{x}^\beta x^\gamma \bar{x}^\delta} \quad \dots \quad (2.7)$$

ist.

Zur Einführung nichthomogener Koordinaten wählen wir irgendeinen Punkt und dessen Polarhyperebene als nullte Ecke und Hyperebene des Koordinatensimplex, sodass

$$\left. \begin{aligned} a_{0l} &\stackrel{*}{=} 0, \quad a_{i0} \stackrel{*}{=} 0, \quad a_{l0} \stackrel{*}{=} 0, \quad a_{0i} \stackrel{*}{=} 0, \\ (h, \dots, m) &= 1, \dots, n; \quad H, \dots, M = \bar{1}, \dots, \bar{n} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (2.8)$$

wird, und wählen ausserdem den in  $a_{\alpha\beta}$  enthaltenen unbestimmten Faktor so, dass

$$a_{00} \stackrel{*}{=} 1 \quad \dots \quad (2.9)$$

wird. Weil  $ds^2$  in den  $a_{\alpha\beta}$  homogen nullten Grades ist, hat diese Normierung auf  $ds^2$  keinen Einfluss.

Werden die nichthomogenen Koordinaten dann definiert durch

$$\xi^k \stackrel{*}{=} \frac{x^k}{x^0}, \quad konj. \quad \dots \quad (2.10)$$

so geht die Hermitesche Form, die wir von jetzt an mit  $\lambda$  bezeichnen wollen, über in

$$\lambda := \frac{1}{x^0 x^0} a_{\alpha\beta} x^\alpha \bar{x}^\beta \stackrel{h}{=} a_{ij} \xi^i \bar{\xi}^j + 1. \quad \dots \quad (2.11)$$

Ferner ist, wenn wir der Differentiation die Bedingung  $dx^0 = d\bar{x}^0 = 0$  auferlegen,

$$\left. \begin{aligned} x^{[i} dx^{j]} &\stackrel{h}{=} (x^0)^2 \xi^{[i} d\xi^{j]}, \quad konj., \\ x^{[i} dx^{j]} &\stackrel{h}{=} \frac{1}{2} x^0 d\xi^i \bar{\xi}^j, \quad konj. \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (2.12)$$

sodass

$$ds^2 \stackrel{h}{=} k^2 \frac{2a_{ij} a_{kL} \xi^{[i} d\xi^k \bar{\xi}^L] \bar{d\xi}^{j]}}{(a_{ij} \xi^i \bar{\xi}^j + 1)^2} \quad \dots \quad (2.13)$$

wird. Setzt man also

$$a_{IJ} \stackrel{h}{=} \frac{k^2}{\lambda^2} (2a_{[I} a_{K]L]} \xi^k \bar{\xi}^L + a_{IJ}) \dots \dots \dots \quad (2.14)$$

so ist  $a_{IJ}$  der Fundamentaltensor der Hermiteschen Massbestimmung

$$ds^2 = a_{IJ} d\xi^I d\bar{\xi}^J \dots \dots \dots \quad (2.15)$$

Diese Gleichung darf mit gewöhnlichem Gleichheitszeichen geschrieben werden, da sie invariant ist bei beliebigen analytischen Transformationen der inhomogenen Koordinaten. Aber nur in Bezug auf das ursprüngliche Koordinatensystem  $\xi^k$  und auf solche die aus diesem durch lineare Transformation hervorgehen, haben die Bestimmungszahlen des Fundamentaltensors die spezielle Form (2.14), die sich durch Einführung der Ausdrücke

$$\bar{\eta}_i \stackrel{h}{=} a_{IJ} \bar{\xi}^J, \text{ konj.} \dots \dots \dots \quad (2.16)$$

noch einfacher gestalten lässt:

$$a_{IJ} \stackrel{h}{=} \frac{k^2}{\lambda^2} (\lambda a_{IJ} - \bar{\eta}_i \eta_j) \dots \dots \dots \quad (2.17)$$

Der kontravariante Fundamentaltensor hat dementsprechend die Form

$$a^{Ik} \stackrel{h}{=} \frac{\lambda}{k^2} (\beta^{Ik} + \bar{\xi}^J \xi^k) \dots \dots \dots \quad (2.18)$$

wo  $\beta^{Ik}$  der reziproke Tensor von  $a_{IJ}$  ist, und  $ds^2$  lässt sich schreiben:

$$ds^2 \stackrel{h}{=} \frac{k^2}{\lambda^2} (\lambda a_{IJ} d\xi^I d\bar{\xi}^J - \bar{\eta}_i d\xi^i \eta_j d\bar{\xi}^j) \dots \dots \quad (2.19)$$

Es gibt nur zwei Fälle in welchen  $ds^2$  ein von der Richtung des Linienelementes unabhängiges Vorzeichen hat. Der eine Fall tritt ein, wenn die Hermitesche Form  $a_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta$  nirgends verschwindet, also positiv- oder negativ-definit ist<sup>2)</sup> (elliptischer Fall<sup>3)</sup>). In diesem Fall werden  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  konjugiert komplex und  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  demnach rein imaginär. Wählt man also für  $k^2$  eine positive Zahl, so wird  $ds^2$  in jedem Punkte der  $P_n$  für alle Richtungen positiv. Der andre Fall tritt ein, wenn  $a_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta$  den Trägheitsindex 1 (bzw.  $n^2$ ) hat (hyperbolischer Fall<sup>4)</sup>), man sich auf dasjenige Gebiet der  $P_n$  beschränkt, wo  $a_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta$  positiv (bzw. negativ) ist, und man überdies den nullten Eckpunkt des Koordinatensystems in diesem Gebiete wählt. Durch die Normierung (2.8) wird  $a_{IJ} \xi^I \bar{\xi}^J$  dann negativ definit, aber  $> -1$ . Weil  $\lambda > 0$  ist, ergibt

<sup>1)</sup> STUDY, I.c., S. 337 (nur für den elliptischen Fall), CARTAN, I.c., S. 224, 243 für den elliptischen und den hyperbolischen Fall.

<sup>2)</sup> Diese beiden Fälle sind geometrisch nicht verschieden, weil  $a_{\alpha\beta}$  nur bis auf einen Faktor bestimmt ist.

<sup>3)</sup> STUDY, I.c. S. 338, CARTAN, I.c. S. 243.

<sup>4)</sup> STUDY, I.c. S. 333, CARTAN, I.c. S. 224.

(2.19) infolgedessen, dass  $ds^2$  für alle Richtungen positiv ausfällt, falls  $k^2 < 0$  gewählt wird. In diesen beiden Fällen ist also  $k^2 a_{ij}$  positiv definit. Darüber hinaus werden wir weiter unten beweisen (Satz V), dass  $k^2 a_{ij}$  immer denselben Trägheitsindex hat als  $a_{ij}$ .

Aus (2.17) und (2.18) folgt dass die zum Fundamentaltensor  $a_{ij}$  gehörige Uebertragung in Bezug auf das spezielle Koordinatensystem  $\xi^k$  die Parameter

$$\Gamma_{ij}^k = -\frac{2}{\lambda} A_{(i}^k \eta_{j)}, \text{ konj. . . . .} \quad (2.20)$$

hat. Aus dieser Gleichung folgt erstens, dass  $S_{ij}^{..k}$  verschwindet, und zweitens, dass die Uebertragung nicht analytisch ist. Für die Krümmungsgrösse findet man nämlich:

$$R_{Lj}^{..k} = \frac{2}{k^2} A_{(i}^k a_{i)L}, \text{ konj. . . . .} \quad (2.21)$$

Definieren wir den Skalar  $R$  durch

$$R = -R_{Lj}^{..i} a^{Lj} = -R_{ji}^{..i}, \quad \bar{R} = -\bar{R}_{ji}^{..i} = -\bar{R}_{i..k}^{..k}, \quad . \quad (2.22)$$

so wird

$$R = \bar{R} = -\frac{n(n+1)}{k^2} . . . . . \quad (2.23)$$

Die Gleichungen (2.21), (2.22), (2.23) besitzen wiederum allgemeine Invarianz.  $R$  ist also konstant über  $U_n$  und negativ für den elliptischen, positiv für den hyperbolischen Fall. Allgemein wollen wir sagen, dass eine  $U_n$  konstante Krümmung hat, wenn  $S_{\lambda\mu}^{..v}$  verschwindet und  $R_{\lambda\mu}^{..v}$  die Form

$$R_{\lambda\mu}^{..v} = \frac{-2R}{n(n+1)} A_{(\mu}^v \partial_{\lambda)} \log R . . . . . \quad (2.24)$$

hat. Diese Bedingungen sind unabhängig von einander. Man beweist leicht, dass aus (2.24) nur folgt, dass

$$S_{\lambda\mu}^{..v} = A_{(\mu}^v \partial_{\lambda)} \log R . . . . . \quad (2.25)$$

ist. Genügt die  $U_n$  (2.24), so ist das Verschwinden von  $S_{\lambda\mu}^{..v}$  also gleichbedeutend mit der Konstanz von  $R$ . Der SCHURSche Satz<sup>1)</sup> gilt hier also nur für symmetrische Uebertragungen:

**Satz III.** *In einer  $U_n$  mit symmetrischer Uebertragung, wo (2.24) gilt, ist die Krümmung konstant.*

Wir beschränken uns ferner auf den symmetrischen Fall. Jede  $U_n$  mit einem Fundamentaltensor, der sich in Bezug auf irgendein Koordinatensystem auf die Form (2.17) bringen lässt, wobei  $\lambda$ ,  $\eta_j$  und  $\eta_i$  durch (2.11) und (2.16) gegeben sind, ist eine  $U_n$  konstanter Krümmung. Umgekehrt gilt:

<sup>1)</sup> F. SCHUR, Ueber den Zusammenhang der Räume konstanten Krümmungsmassen mit den projektiven Räumen, Math. Ann. 27 (1886) 537—567, insbesondere S. 563.

**Satz IV.** In einer  $U_n$  mit konstanter Krümmung lässt sich ein solches Koordinatensystem konstruieren, dass der Fundamentaltensor die Form (2.17) bekommt, wo  $a_{ij}$  ein System von  $n^2$  Konstanten ist und  $\lambda, \eta_i$  und  $\eta_j$  die in (2.11), (2.16) angegebene Bedeutung haben.

*Beweis.* Ausgehend von einem beliebigen Koordinatensystem  $\xi^y$  beweisen wir zunächst, dass es eine solche bahntreue Abänderung

$$'\Gamma_{\lambda\mu}^y = \Gamma_{\lambda\mu}^y + p_{(\lambda} A_{\mu)}^y, \text{ konj. . . . .} \quad (2.26)$$

der Uebertragung gibt, dass die neue Uebertragung in sich eben ist. Gefordert wird also

$$0 = 'R_{\lambda\mu\lambda}^y = \frac{-2R}{n(n+1)} A_{(\mu}^y a_{\lambda)\lambda} - 2(\bar{\nabla}_\lambda p_{(\mu}) A_{\lambda)}^y, \text{ konj. .} \quad (2.27)$$

$$0 = 'R_{\lambda\mu\lambda}^y = -2(\bar{\nabla}_{[\lambda} p_{\mu]}) A_{\lambda)}^y + 2A_{[\lambda}^y (\bar{\nabla}_{\mu]} p_{\lambda} - p_{\mu} p_{\lambda}), \text{ konj.} \quad (2.28)$$

Aus (2.27) und (2.28) folgt

$$\bar{\nabla}_M p_\lambda = \frac{-R}{n(n+1)} a_{\lambda M}, \text{ konj. . . . .} \quad (2.29)$$

$$\bar{\nabla}_\mu p_\lambda = p_\mu p_\lambda, \text{ konj. . . . .} \quad (2.30)$$

Die Integrabilitätsbedingungen von (2.29), (2.30) lauten

$$\bar{\nabla}_{[\lambda M]} p_\lambda = 0, \text{ konj. . . . .} \quad (2.31)$$

$$\bar{\nabla}_{[\omega\mu]} p_\lambda = 0, \text{ konj. . . . .} \quad (2.32)$$

$$\bar{\nabla}_\lambda \bar{\nabla}_\mu p_\lambda - \bar{\nabla}_\mu \bar{\nabla}_\lambda p_\lambda = R_{\lambda\mu\lambda}^y p_y, \text{ konj. . . . .} \quad (2.33)$$

Von diesen ist (2.31) eine Folge von (2.29) und (2.32) eine Folge von (2.30), während (2.33) aus (2.29), (2.30) und (2.34) folgt.

Eine unitäre Geometrie konstanter Krümmung lässt sich also immer durch bahntreue Abänderung in eine in sich ebene Hermitesche Geometrie überführen<sup>1)</sup>.

Wir wählen  $p_\lambda$  in irgendeinem Punkte gleich Null; das Feld  $p_\lambda$  ist dann durch (2.29), (2.30) bestimmt. Aus (2.30) folgt, dass  $p_\lambda$  Gradientenvektor ist und aus der konjugierten Gleichung, dass das selbe für  $p_\mu$  gilt. Darüber hinaus beweisen wir, dass es ein einziges Skalarfeld  $p$  gibt, für das gleichzeitig

$$p_\mu = \bar{\nabla}_\mu \log p = \partial_\mu \log p, \text{ . . . . .} \quad (2.34)$$

$$\bar{p}_M = \bar{\nabla}_M \log p = \partial_M \log p \text{ . . . . .} \quad (2.35)$$

1) Im Gegensatz zur RIEMANNschen Geometrie gilt der entsprechende Satz für konforme Abänderung nicht, da jede konforme Abänderung einer  $U_n$  konstanter Krümmung, die diese in eine ebensolche überführt,  $a_{ij}$  nur um einen konstanten Faktor ändert. Diese Tatsache war für den elliptischen und den hyperbolischen Fall schon STUDY bekannt, l. c. S. 371.

ist. Denn die Integrabilitätsbedingungen

$$\bar{\nabla}_{[\mu} p_{\lambda]} = 0 \quad \dots \quad (2.36)$$

$$\bar{\nabla}_{[M} \bar{p}_{A]} = 0 \quad \dots \quad (2.37)$$

$$\bar{\nabla}_M \bar{p}_\lambda - \bar{\nabla}_\lambda \bar{p}_M = 0. \quad \dots \quad (2.38)$$

dieser Gleichungen sind eine Folge von (2.34), (2.35) und (2.30) bzw. (2.30) bzw. (2.29). Merkwürdigerweise lassen sich (2.34) und (2.35) algebraisch, ohne Integration lösen. Aus (2.29) und (2.30) folgt nämlich, dass

$$p = 1 - \frac{n(n+1)}{R} p_\lambda \bar{p}_M a^{M\lambda}. \quad \dots \quad (2.39)$$

eine Lösung von (2.34), (2.35) darstellt; jede andre Lösung unterscheidet sich von dieser nur um einen konstanten Faktor. Weil  $\log p$  wegen (2.34), (2.35) einen konstanten Imaginärteil hat und die spezielle Lösung (2.39) (die wir weiter zu Grunde legen wollen) im Punkte wo  $p_\lambda = 0$  ist den Wert 1 hat, muss  $\log p$  überall reell, also  $p$  überall positiv sein. Aus (2.39) folgt dann

$$\frac{n(n+1)}{R} p_\lambda \bar{p}_M a^{M\lambda} < 1. \quad \dots \quad (2.40)$$

Wir führen nun den Vektor

$$z^\nu = -\frac{n(n+1)}{R} \cdot \frac{1}{p} a^{A\nu} \bar{p}_A. \quad \dots \quad (2.41)$$

ein, von dem man leicht beweist dass er analytisch ist. Definieren wir nun den Hermiteschen Tensor  $b_{\lambda M}$  durch

$$b_{\lambda M} = \frac{-R}{n(n+1)} p a_{\lambda M} + p p_\lambda \bar{p}_M. \quad \dots \quad (2.42)$$

so wird

$$\begin{aligned} a_{\lambda M} &= -\frac{n(n+1)}{R} \cdot \frac{1}{p} b_{\lambda M} + \frac{n(n+1)}{R} p_\lambda \bar{p}_M = \\ &= -\frac{n(n+1)}{R} \cdot \frac{1}{p} b_{\lambda M} + \frac{R}{n(n+1)} p^2 z_\lambda z_M. \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad \dots \quad (2.43)$$

Aus (2.41), (2.42) ergibt sich

$$y_M = b_{\lambda M} z^\lambda = -\frac{R}{n(n+1)} p^2 z_M, \quad \dots \quad (2.44)$$

welche Gleichung gleichzeitig  $y_M$  definiert, sodass (2.43) und (2.39) sich vereinfachen zu

$$a_{\lambda M} = -\frac{n(n+1)}{R p^2} (p b_{\lambda M} - \bar{y}_\lambda y_M). \quad \dots \quad (2.45)$$

$$p = 1 + b_{\lambda M} z^\lambda \bar{z}^M. \quad \dots \quad (2.46)$$

Setzt man nun

$$k^2 = -\frac{n(n+1)}{R}. \quad \dots \quad (2.47)$$

so unterscheidet sich die Formel (2.45) nur dadurch von (2.17), dass  $a_{ij}$  konstante Bestimmungszahlen hat, und dass die Bestimmungszahlen des Vektors  $z^v$  an der Stelle der Koordinaten  $\xi^k$  stehen. Dagegen ist (2.45) im Gegensatz zu (2.17) eine *invariante* Gleichung.

In § 1 wurde nun aber bewiesen (Satz I), dass es ein spezielles Koordinatensystem  $\xi^k$  gibt, in Bezug auf welches die  $T_{ij}^k$  (vgl. (2.16)) verschwinden, sodass

$$T_{ij}^k \stackrel{!}{=} -2p_{(i} A_{j)}^k \quad \dots \quad (2.48)$$

wird. Hieraus folgt unter Berücksichtigung von (1.14) und (2.34):

$$\partial_j a_{iK} \stackrel{!}{=} -2a_{(i} \partial_{j)} \log p. \quad \dots \quad (2.49)$$

Setzen wir dies in (2.42) ein, so folgt aus (2.29) (2.30) (2.39):

$$\partial_j b_{iK} \stackrel{!}{=} 0, \quad \dots \quad (2.50)$$

d. h. die Bestimmungszahlen von  $b_{ij}$  in Bezug auf  $\xi^k$  sind konstant. Weiter folgt aus (2.41), (2.34), (2.29):

$$\nabla_\mu z^v = \frac{n(n+1)}{R} \cdot \frac{1}{p} a^{A\mu} p_\mu \bar{p}_A + \frac{1}{p} A_\lambda^v, \quad \dots \quad (2.51)$$

also ist wegen (2.48) bzgl. des speziellen Koordinatensystems

$$\begin{aligned} \partial_j z^k &= \nabla_j z^k - T_{ij}^k z^i \stackrel{!}{=} \quad \dots \\ &\stackrel{!}{=} A_j^k = \partial_j \xi_k. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Durch Integration folgt hieraus, weil  $z^k$  *analytisch* ist,

$$z^k \stackrel{!}{=} \xi^k + c^k, \quad c^k \stackrel{!}{=} \text{konst.} \quad \dots \quad (2.53)$$

Führt man also die lineare Transformation  $\xi^k \rightarrow \xi^k + c^k$  aus, so wird

$$z^k \stackrel{h}{=} \xi^k, \quad \dots \quad (2.54)$$

welche Gleichung wiederum nur homogene lineare Transformationen verträgt. Führen wir dies in (2.45), (2.44), (2.46) ein, so zeigt sich, dass bei Ersetzung von  $y_k$  durch  $\eta_k$ , von  $p$  durch  $\lambda$  und von  $b_{ij}$  durch  $a_{ij}$  die Normalform (2.17) entsteht; der Beweis des angekündigten Satzes ist damit erbracht.

Zum Schluss beweisen wir noch

**Satz V.** *Zwei  $U_n$  konstanter Krümmung lassen sich dann und nur dann isometrisch auf einander abbilden, wenn die Konstante  $R$  für beide*

<sup>1)</sup>  $\stackrel{!}{=}$  bedeutet, dass eine Gleichung (analytische) lineare nicht notwendig homogene Transformationen verträgt.

denselben Wert hat und überdies die Fundamentaltensoren denselben Trägheitsindex haben.

*Beweis.* Dass die Bedingung notwendig ist, ist trivial. Sie sei also erfüllt. Beide Linienelemente seien zunächst auf die Normalform (2.45) gebracht. Es gibt nun für jede der beiden Mannigfaltigkeiten eine *lineare* Transformation des Koordinatensystems, die die Matrix von  $b_{ij}$  bzw.  $'b_{ij}$  in die Diagonalform (1.15) überführt so dass die Reihenfolge der + - und -- Zeichen bei beiden dieselbe ist. Sind  $\xi^k$  und  $'\xi^k$  die durch diese Transformation entstehenden Koordinatensysteme, so haben die Linienelemente auch in Bezug auf diese die Normalform (2.45) und  $\xi^k = ' \xi^k$  ist die Gleichung der gesuchten Abbildung, vorausgesetzt dass  $b_{ij}$  und  $'b_{ij}$  gleichen Trägheitsindex haben. Wir müssen also noch beweisen, dass dies stets der Fall ist, sobald  $a_{\lambda M}$  und  $'a_{\lambda M}$  gleichen Trägheitsindex haben. Aus (2.42) folgt

$$k^2 b_{\lambda M} = p (a_{\lambda M} - k^2 p_{\lambda} \bar{p}_M) . . . . . \quad (2.55)$$

Da  $p$  positiv ist, ist der Trägheitsindex von  $k^2 b_{\lambda M}$  dann und nur dann dem Trägheitsindex von  $a_{\lambda M}$  gleich, wenn

$$k^2 \bar{p}_{\lambda} p_M a^{M\lambda} . . . . . \quad (2.56)$$

negativ ist oder positiv aber  $< 1$ . Dies ist aber wegen (2.40) stets der Fall;  $k^2 b_{\lambda M}$  hat also immer denselben Index als  $a_{\lambda M}$ , sodass der Satz damit bewiesen ist.

**Physics.** — *Anomalous variations of the sparking potential as a function of  $p_0d$ .* By F. M. PENNING. (Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland.) (Communicated by Prof. G. HOLST.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

### § 1. *Introduction.*

According to PASCHEN's law the sparking potential  $V_s$  of a gas between parallel plates at a short distance is a function of  $p_0d$  (gas-pressure at 0° C  $\times$  electrode distance).

The general shape of the curves  $V_s = f(p_0d)$  is shown in fig. 1; at high pressure the sparking potential is high because the electrons lose much energy before they reach their ionizing velocity, at low pressure the sparking potential is high because there are few ionizing collisions; at an intermediate value of  $p_0d$ ,  $(p_0d)_{min}$ ,  $V_s$  has a minimum value. Recently we have found deviations from the type of curve shown in fig. 1: in mixtures of neon with a small amount of argon we found two

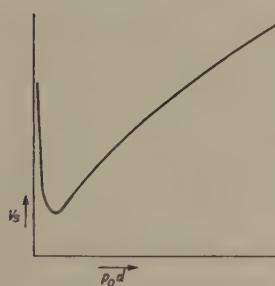


Fig. 1.

minima instead of a single one; for helium at values of  $p_0d < (p_0d)_{min}$  the curve has the peculiar form shown in fig. 5.

### § 2. *The double minimum in the curves for neon with a small amount of argon.*

These measurements were performed with two types of apparatus *A* and *B*. The tube *A* with two iron plates of 8 cm diameter at 2 cm distance is shown in fig. 2; it was intended in the first place for measurements with pure neon which will be described elsewhere<sup>1)</sup>. The tube was filled with about 250 mm neon, the last small traces of impurities being removed by an arc discharge of 0.5 A with Ca-cathode in the side tube *D*. The desired neon-argon mixture was realised by opening one of the side tubes *F* which had been filled with argon beforehand. Then one of the side tubes *E* was sealed to the vacuum system over a liquid air trap, a manometer and a tap, the first being nearest to the tube. After shattering of the glassbulb in *E* the measurements could be taken.

<sup>1)</sup> *Physica.* To this article we refer also for further particulars as to the construction and operation of the tube.

Fig. 3 shows the results of two series of measurements, one for  $Ne^1$ ) one for  $Ne + 0.0018\% Ar$ . The curve for  $Ne$  has the normal shape, the other, however, shows two minima, which can be explained in the following way.

At large values of  $p_0 d$  the sparking potential of neon is decreased very much by a small admixture of argon, because the metastable neon atoms ionize the argon atoms<sup>2</sup>). At low values of  $p_0 d$  this effect will only have a small influence; the probability for the formation of metastable atoms is not large and those which are formed have a short life time, because of their returning into the normal state at the electrodes. Therefore in this region of  $p_0 d$  the value of  $V_s$  for  $Ne + 0.0018\% Ar$  is about the same as that for  $Ne$  and increases in about the same way with increasing values of  $p_0 d$ . At still larger values of  $p_0 d$  the effect of the metastable atoms becomes appreciable and  $V_s$  decreases until a second minimum is reached.

This interpretation is confirmed by other experiments with the second tube  $B$  having also iron electrodes of 8 cm diameter but at a distance of 12 cm, mounted in a glass tube of 10 cm diameter. Comparison of figs. 3 and 4 shows that even with pure neon the values of  $V_s$  for the same value of  $p_0 d$  are not the same in both cases which is in apparent contradiction to the law of PASCHEN. However, this law holds only for distances of the

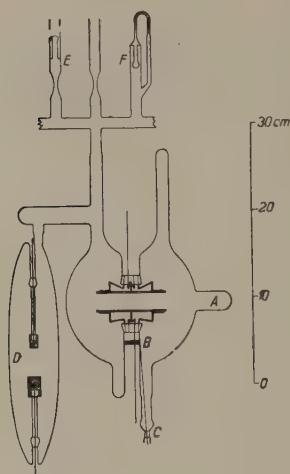


Fig. 2. (Tube A)

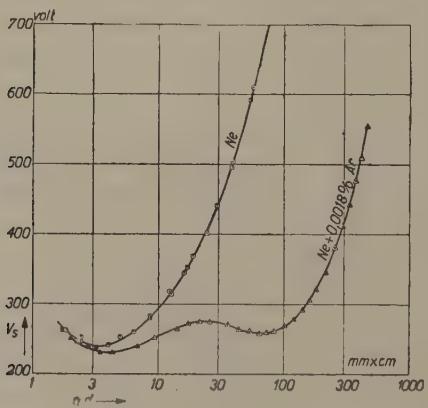


Fig. 3. (Tube A,  $d = 2$  cm)

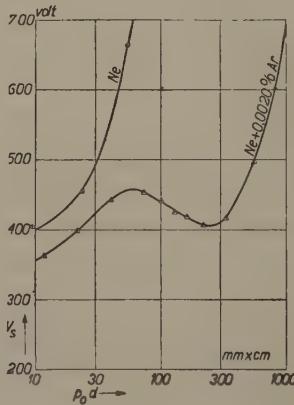


Fig. 4. (Tube B,  $d = 10$  cm)

<sup>1)</sup> The neon contained about 1 % helium, but the influence of this admixture on the sparking potential is small.

<sup>2)</sup> See F. M. PENNING, Phil. Mag. **11**, 961, 1931; Zs. f. Phys. **57**, 723, 1929 and former publications.

electrodes which are small compared with their diameter, otherwise the side diffusion of electrons and ions is not negligible. In the tube *B* this condition is certainly not fulfilled, therefore the sparking potential is higher. Now the side diffusion of the metastable atoms is still larger than that of the charged particles which are directed by the electric field, and consequently at the same value of  $p_0d$  the fraction of metastable atoms which is destroyed at the walls is much larger in tube *B* than in tube *A*. This explains why for  $Ne + 0.002\% Ar$  the maximum in tube *B* occurs at a value of  $p_0d$  which is about three times as large as that in tube *A*. In addition the double minimum is still more pronounced in fig. 4 than in fig. 3.

§ 3. *The sparking potential of helium for values of  $p_0d < (p_0d)_{min}$ .*

The tube of fig. 2 is not suited for measurements in this region because here the sparking may occur between the back sides of the electrodes. Therefore the measurements were made between the plane ends of two cylinders fitting exactly in a glass tube. Both cylinders could be moved,  $p_0d$  being varied in this case by changing *d*. Now for a gas pressure of 0.7 mm He the sparking potential curve for  $p_0d < (p_0d)_{mi}$  has the peculiar form shown in fig. 5; this curve has a minimum with respect to *d*<sup>1</sup>). In a certain range of electrode distances the sparking potential has three different values, two for increasing and one for decreasing potential difference. This effect is still more pronounced in another apparatus described in § 4 (figs. 7 and 8); the results of these measurements are plotted in fig. 6. For  $2.2 \text{ cm} < d < 2.8 \text{ cm}$  the current suddenly

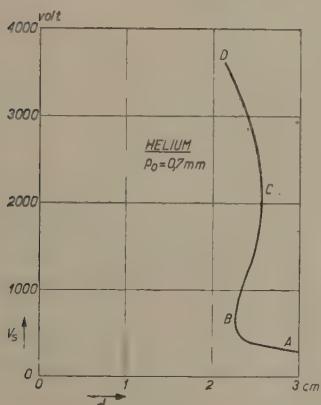


Fig. 5.

dropped to zero after reaching a certain value, the potential at the same time rising to a high value inside the region *BCD* (fig. 5), the sparking potential on *CD* and on *BC* could then be determined by increasing resp. decreasing the potential difference of the potentiometer. For  $d > 2.8$  the discharge did not stop when the current was increased; to measure in this region the electrode distance was at first adjusted to a small value where a high potential difference could be applied; then, with this potential difference remaining between the electrodes, the distance was increased up to the desired value.

This form of the curve for the sparking potential may be explained in the following way.

<sup>1</sup>) These measurements are described more fully in *Physica* (l. c.).

When an electron leaves the cathode it will ionize atoms on its way to the anode, the new electrons will in turn produce other ions and electrons and so on. If  $N$  is the total number of ions produced in this way by one electron leaving the cathode, then according to HOLST and OOSTERHUIS<sup>1)</sup> sparking will occur when  $N\gamma = 1$ ,  $\gamma$  being the number of

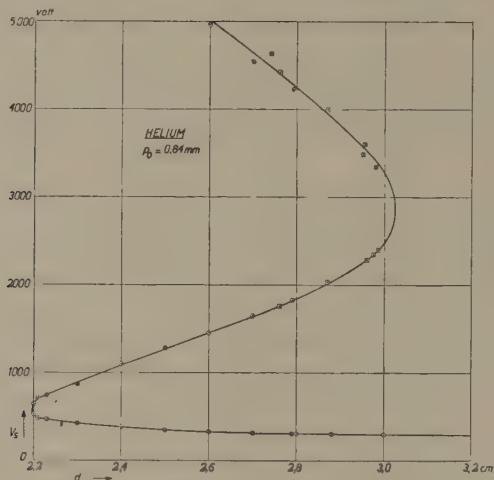


Fig. 6.

electrons liberated from the cathode per positive ion<sup>1)</sup>. When, for  $p_0 d < (p_0 d)_{\min}$ ,  $d$  is decreased, the number of atoms between the electrodes decreases and also the number of ionizations  $N$ . So, in order to fulfil the condition  $N\gamma = 1$ ,  $N$  should be increased which can be done by increasing the potential difference. However, the probability of ionization by an electron does not increase continually with increasing electron velocity, but passes through a maximum. According to COMPTON and VAN VOORHIS<sup>2)</sup> this maximum is reached for helium at an electron velocity of about 200 volts. When, however, the potential difference between the electrodes becomes so large that the number of ionizations  $N$  is at its maximum, a decrease of  $p_0 d$  cannot be compensated by increasing the potential difference: for lower values of  $p_0 d$  no sparking is possible, the sparking potential curve bends to the right (point  $B$  in fig. 5). For larger values of  $d$  two sparking potentials occur, because a certain value of  $N$  can be realised as well to the right as to the left of the maximum in the curve for the ionizing probability of the electrons.

In reality the circumstances are more complicated as was supposed in

<sup>1)</sup> G. HOLST and E. OOSTERHUIS, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **29**, 849, 1920, **30**, 10, 1921; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.

Compare F. M. PENNING, Proc. Amsterdam, **31**, 14, 1928; **33**, 841, 1930.

<sup>2)</sup> K. T. COMPTON and C. C. VAN VOORHIS, Phys. Rev. **27**, 724, 1926.

the simplified discussion given above: first  $\gamma$  is not a constant but increases with increasing ion velocity, secondly at sufficiently high velocity the ionization of atoms by collisions with positive ions is no longer to be neglected. These effects cause again sparking when the potential difference is sufficiently increased (part  $CD$  of the curve). The question as to whether the curve for  $V_s$  should show a minimum with respect to  $p_0 d$  or not, depends on the way in which the electron building power of the positive ions increases as the ionization by the electrons diminishes. Experimentally too little is known about these elementary processes to make any predictions. With the first described tube this minimum was up to the present found only in helium although several other gases were examined.

§ 4. *The current-voltage characteristics for low values of  $p_0 d$  in helium.*

As mentioned in § 3 the first measurements of the sparking potential were made between the plane ends of two iron cylinders fitting exactly in a glass tube, and it was found that sometimes the discharge extinguished when the voltage on tube + resistance

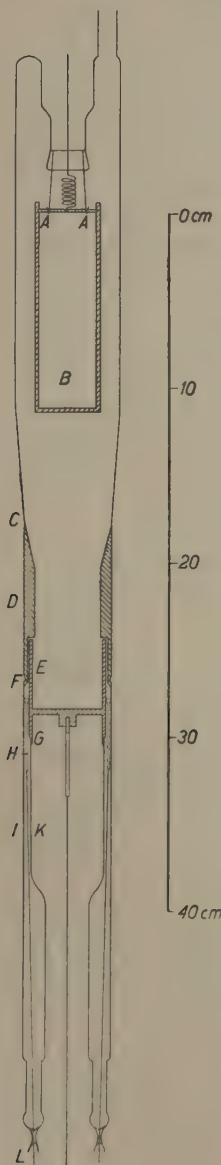


Fig. 7.

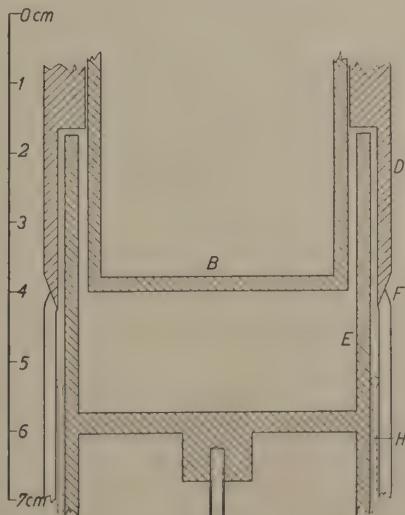


Fig. 8.

was increased. However, this phenomenon could not be reproduced very well, probably because of charges on the glass wall. Therefore another

apparatus was designed where the wall of the discharge space was of metal kept at the same potential as the anode.

This tube is shown in fig. 7 (details in fig. 8). The cathode is a hollow iron cylinder  $B$ ; during the evacuation of the tube it was suspended on two hooks  $AA$ , as shown in fig. 7, in order to allow a thorough outgassing by means of high frequency currents. During the measurements  $B$  rests in the hollow chrome iron cylinder  $D$  (fig. 8), the internal diameter of  $D$  being only 0.2 mm larger than the external diameter of  $B$ . The space between  $D$  and  $E$  and also between the outer wall of  $B$  and the inner wall of  $E$  is only 1 mm. The chromium iron cylinders are sealed unto the glass at  $C$ ,  $F$  and  $G$ . The sparking potential is measured between the lower plane end of  $B$  and the bottom of  $E$  (distance  $d$ ). Spurious sparking is only possible between the lower end of  $D$  and the outer wall of  $E$ . This sparking was prevented by a gauze  $H$  making contact with  $E$ , the distance between the ends of  $D$  and  $H$  being smaller than  $d$ . The electrostatic attraction between  $D$  and  $H$  was so large that it was necessary to keep  $H$  in place by wires sealed into the glass at  $L$ .

With this arrangement of the electrodes the electric field between the plates is not homogeneous, so the conditions are still more removed from

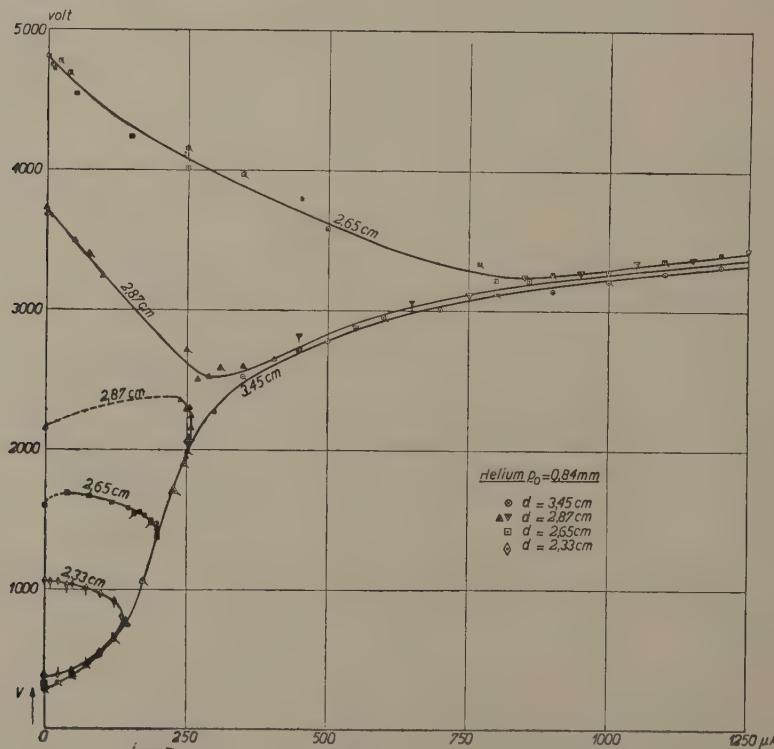


Fig. 9.

the ideal case of large plates at a small distance than in the tube used before. Nevertheless for  $p_0 d < (p_0 d)_{min}$  the sparking potential will depend chiefly on  $d$ .

For the measurements the tube was placed at a certain slope,  $B$  being displaced by tapping at the wall of the tube. With this arrangement of the electrodes the characteristics proved to be much better reproducible than with the apparatus used before. Some series of measurements are shown in fig. 9; they were taken in both directions, the points with increasing potentiometer potentials being marked by undashed, those with decreasing potentials by dashed marks. For  $d > 2.9$  cm ( $p_0 = 0.84$  mm and constant) the characteristic shows the normal shape, for smaller values of  $d$  it consists of two different branches, the distance between them becoming larger and larger as  $d$  decreases; finally for  $d = 2.2$  cm the lower branch disappears.

The explanation is the same as for the phenomena of § 3, indeed the curve of fig. 6 may be obtained by taking from fig. 9 the values of  $V$  for  $i = 0$ . For larger currents the electric field is modified by space charges, therefore the ionization by the electrons is also changed and thus, for constant  $d$ , the potential difference necessary to maintain a certain stable current depends upon the current.

This behaviour of the characteristics entails remarkable consequences with regard to the stability condition of the discharge. The current voltage characteristic for a certain distance may be considered as a boundary between two current voltage regions<sup>1)</sup>. In one of them at a constant value of the potential, the current increases with time:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_{V \text{ const.}} > 0 \text{ (positive region, dashed in fig. 10),}$$

in the other it decreases:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_{V \text{ const.}} < 0 \text{ (negative region).}$$

The question as to which is the positive and which the negative side of the characteristic may be answered by considering the case for  $i = 0$  (sparking potential). It should be remarked that one point in the current potential diagram may correspond with several different (transient) discharges because of the space charge being distributed in different ways.

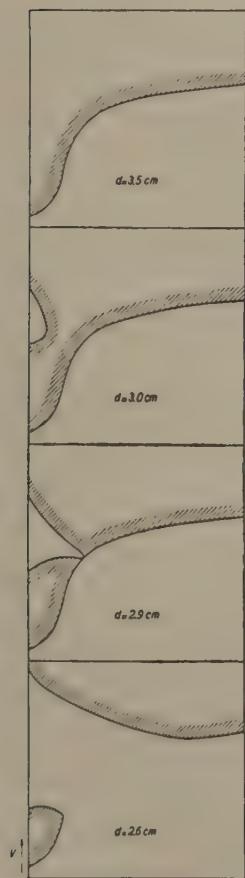


Fig. 10.

<sup>1)</sup> Comp. G. VALLE, Sitzungsber. Ak. Wien 127, 1339, 1918; Phys. Zs. 27, 473, 1926.

Therefore we can apply the above considerations only for the points near the characteristic where the space charge distribution is still about the same as at the neighbouring points of the characteristic itself.

Fig. 10 shows schematically how the positive and the negative regions change with decreasing  $d$ . The case for  $d = 3.5$  cm is the normal one with the positive range above, the negative range below the characteristic. At  $d = 3.0$  cm the characteristic, measured in the usual way by increasing the potentiometer potential or decreasing the resistance, has about the same form as that for 3.5 cm, but in addition for small currents a small negative region develops, as follows from the data of fig. 6. For  $d$  about 2.9 cm the two negative regions touch and for smaller distances two separate positive regions exist. Finally the region to the left disappears completely.

With a resistance  $R$  and a potential difference  $U$  on tube + resistance, the possible discharges are found at the intersection of the characteristic and the "resistance line", cutting the  $V$ -axis at  $V = U$  and making an angle  $= \text{arc} \tan R$  with the  $i$ -axis. Now according to KAUFMANN<sup>1)</sup> a stable discharge is only possible when  $R > -dV/di$  ( $P$  in fig. 11 with the resistance  $R_1$ ).

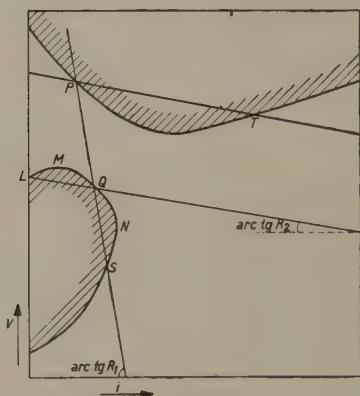


Fig. 11.

For an intersection point where  $R < -dV/di$  ( $P$  with the resistance  $R_2$ ) the discharge is unstable, the current increasing continually until a second intersection point where  $R > -dV/di$  is reached ( $T$ ). At the time this rule was given, only the ordinary form of the characteristic was known with the positive range above it. However, we have seen that the positive region can also lie below the characteristic, e.g. at the point  $Q$  in fig. 11. In this case obviously the necessary condition for stability is reversed:  $R < -dV/di$  ( $Q$  unstable for  $R_1$  and stable for  $R_2$ ).

With regard to these two possibilities we may now formulate the condition as follows: the intersection point of characteristic and resistance line corresponds only to a stable discharge, when at this point the resistance line followed in the direction of increasing  $i$ , passes from the positive into the negative region<sup>2)</sup>. Consequently the part  $MN$  of the characteristic (fig. 11) can be measured only with a small value of  $R$ , the part  $LM$  cannot be measured at all. Therefore in fig. 9 parts of the characteristics

<sup>1)</sup> W. KAUFMANN, Ann. d. Phys. **2**, 158, 1900.

<sup>2)</sup> This rule gives only the *necessary*, not the *sufficient* condition for stability: even when this condition is fulfilled oscillations may occur ("relaxation oscillations"), see e.g. F. M. PENNING, Phys. Zs. **27**, 187, 1926. However, for the present we do not consider this point in more detail.

corresponding to  $LM$  are represented by dotted lines, the point  $L$  itself may be deduced from fig. 6, at least when the lag in the sparking is negligible.

Finally fig. 12 shows for the case of two positive regions the successive

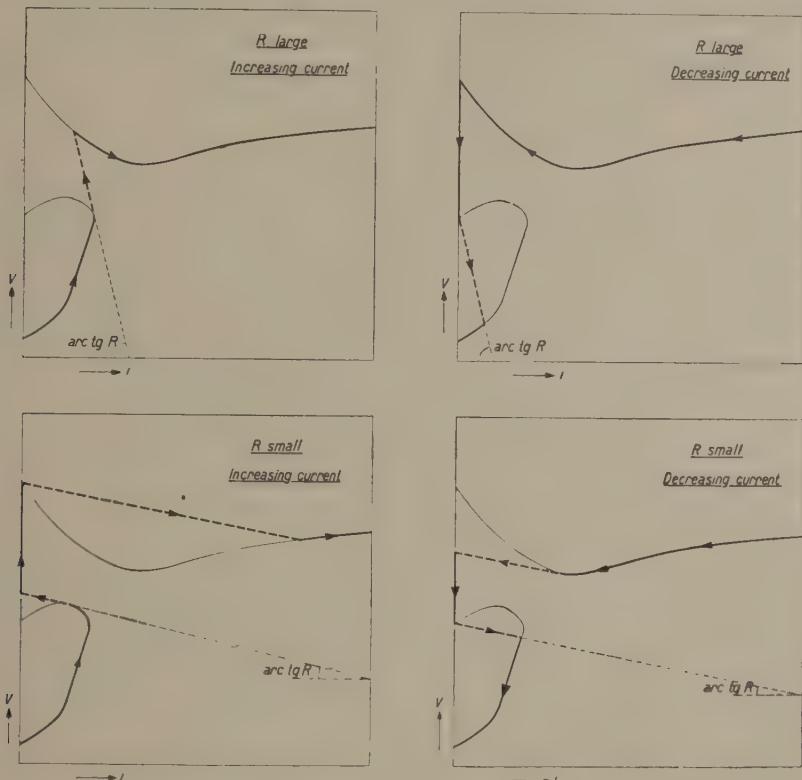


Fig. 12.

values of currents and potentials when the potentiometer potential is increased or decreased,  $10^\circ$  for a large value,  $20^\circ$  for a small value of  $R$ . This behaviour is in accordance with the above considerations.

My thanks are due to Mr. J. MOUBIS and Mr. C. C. J. ADDINK for their assistance.

*Eindhoven, 24th November 1931.*

**Physics. — Vapour tensions, critical point and triple-point of carbon monoxide.** By C. A. CROMMELIN, W. J. BIJLEVELD and E. G. BROWN. (Communication No. 217b from the Physical Laboratory of the University of Leiden.) (Communicated by Prof. W. H. KESOM.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

Comparatively little is known about the vapour pressures of carbon monoxide, especially at the higher pressures. There are observations of many years ago by OLSZEWSKI<sup>1</sup>), by BALY and DONNAN<sup>2</sup>), by ESTREICHER and BOBOTEK<sup>3</sup>) and by CARDOSO<sup>4</sup>), more recent ones by CLUSIUS and TESKE<sup>5</sup>) and by VERSCHOYLE<sup>6</sup>). The subject appeared to us an interesting one for further research.

A very pure preparation of carbon monoxide was made in an all glass apparatus from anhydrous sodium formate and dilute sulphuric acid. Impurities produced during the reaction (water vapours, acid fumes) were removed by cooling the gas to a temperature of about —90° C. (alcohol, cooled with liquid air). Finally the gas was compressed in a small steel cylinder of one liter capacity.

The measurements at high pressures were made in a glass tube with electromagnetic stirrer, those at lower pressures in a vapour pressure apparatus, described by CATH and KAMERLINGH ONNES<sup>7</sup>). The pressures from 2 to 12 atm. were measured by means of the standard open manometer, the higher ones by the closed manometer M<sub>60</sub>. The temperatures were determined by means of one or two platinum thermometers calibrated with the helium-thermometer.

Concerning the purity of the carbon monoxide we can mention, that we made repeated measurements at the same temperature but with different quantities of the phases. The slight differences found were within the limits of experimental errors.

The results of our measurements, which were made in the spring of 1929 are given in the following tables. The temperatures are given in Kelvin degrees on the Celsius and on the Avogadro scale, — 273.09° C. being assumed as the absolute zero, the pressures in international atmospheres, these being at Leiden aequivalent to 75.9529 cm.

<sup>1</sup>) C. R. **99** (1884) p. 706.

<sup>2</sup>) J. Chem. Soc. (1902) p. 902.

<sup>3</sup>) Anz. Ak. Wiss. Krakau **7** (1913) p. 461.

<sup>4</sup>) J. de chimie phys. **13** (1915) p. 213.

<sup>5</sup>) Zeitschr. f. phys. Chemie (B) **6** (1929) p. 135.

<sup>6</sup>) Trans. R. Soc. (A) **230** (1931) p. 189.

<sup>7</sup>) Leiden, Comm. No. 152a.

We have tried to represent the vapour pressures in the liquid region by the following equation

$$\log p_{atm.} = -\frac{544.66}{T} - 10.217 \log T + 24.45338 + 0.02178 T. \quad (1)$$

The deviations of the thus calculated values from the observed ones are given in Table I.

TABLE I.

Liquid region vapour pressures of carbon monoxide			
Temperature		Pressure	
Celsius	absolute	int. atm.	$\Delta \log p$
—140.62	132.47	33.902	0.00000
—141.27	131.82	32.911	— 21
—143.86	129.23	29.184	— 96
—143.86	129.23	29.160	— 131
—147.13	125.96	25.014	— 58
—149.63	123.46	22.152	+ 2
—160.89	112.20	12.072	+ 165
—165.47	107.62	9.082	+ 23
—169.61	103.48	6.922	+ 160
—178.75	94.34	3.473	— 263
—185.48	87.61	1.8833	+ 17
—191.64	81.45	0.98131	— 39
—195.13	77.96	0.64566	+ 1
—199.24	73.85	0.37197	— 10
—199.24	73.85	0.37198	— 09
—199.23	73.86	0.37237	— 44
—204.92	68.17	0.15387	+ 93
—204.95	68.14	0.15292	+ 144

The critical temperature was determined by making a number of observations immediately above and below that point and by including in this way the temperature sought within a small region of  $1/50^\circ$ . For the true value we took the middle of this region. The critical pressure was found

by plotting a number of vapour pressures immediately below the critical point and extrapolating to the critical temperature over a very small interval.

The boiling point is calculated from formula (1).

The triple-point has been realised for nearly an hour without any change.

Solid region vapour pressures of carbon monoxide		
Temperature		Pressure
Celsius	Absolute	int. atm.
—205.02	68.07	0.15119
—205.19	67.90	0.14566
—205.95	67.14	0.12866
—206.46	66.33	0.10663
—207.42	65.67	0.092847
—208.13	64.96	0.079931
—210.41	62.68	0.048003
—216.23	56.86	0.009493

Fundamental points of carbon monoxide			
Temperature		Pressure	
Celsius	Absolute	int. atm.	
—140.21 <sup>2)</sup>	132.88 <sup>2)</sup>	34.529 <sup>2)</sup>	Critical point
—191.475	81.615 <sup>1)</sup>	1.0000	Boiling point
—204.99 <sup>3)</sup>	68.10 <sup>3)</sup>	0.15146 <sup>3)</sup>	Triple-point

<sup>1)</sup> This value agrees perfectly with the one of CLUSIUS and TESKE and the one of VERSCHOYLE.

<sup>2)</sup> For the critical constants CARDOSO gives:  $t_k = -138^{\circ}7$ ,  $T_k = 134^{\circ}3$  ( $\pm 0^{\circ}10$ ),  $p_k = 34.60$  atm. ( $\pm 0.10$ ).

<sup>3)</sup> These values are in fairly good agreement with those of VERSCHOYLE, viz.  $-205.03^{\circ}$  and 11.504 cm, the latter values being very slightly lower.

*Summary.*

A quantity of very pure carbon-monoxide was prepared. With this substance we accurately determined:

the vapour pressures liquid-gas from  $-141^\circ$  to  $-205^\circ$  C.;

the vapour pressures solid-gas from  $-205^\circ$  to  $-216^\circ$  C.;

the triple-point;

the critical point and the boiling point.

The vapour pressures in the liquid region are represented by a formula.

**Chemistry. — Die Komplexität des Arsentrioxyds. II.** Von A. SMITS  
und E. BELJAARS. (Communicated by Prof. J. D. v. d. WAALS JR.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde die Bestimmung der *P, T*-Figur des Arsentrioxyds besprochen. Es wurde gezeigt, dass es drei verschiedene kristallisierte Modifikationen dieser Substanz mit einem stabilen und einem metastabilen Umwandlungspunkt gibt. Unterhalb etwa 200° ist die oktaedrische  $\beta$ -Modifikation die stabile, und oberhalb dieser Temperatur ist die monokline  $\alpha$ -Modifikation stabil, welche bei 312.3° und 66.1 mm Hg ihren Tripelpunkt, d.h. ihren Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck erreicht. Die oktaedrische  $\beta$ -Modifikation lässt sich aber auch oberhalb 200° leicht im metastabilen Zustand erhalten, und in diesem Zustand zeigt sie einen Umwandlungspunkt bei 258.4° und 12.7 mm Hg, wo sich die metastabile oktaedrische  $\beta$ -Modifikation in eine  $\gamma$ -Modifikation umwandelt, welche dann bei 289.6° und 40.7 mm Hg ihren Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck erreicht. Die hier genannte Umwandlung unterbleibt aber leicht, und dann kann die metastabile oktaedrische  $\beta$ -Modifikation selbst bis oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden, ohne dass sie schmilzt. Erhitzt man aber sehr langsam, so schmilzt diese  $\beta$ -Modifikation bei 272.1° und 26.1 mm Hg.

Obwohl dieses Verhalten schon sehr merkwürdig ist, war doch wohl das wichtigste, dass die Versuche, die darauf gerichtet waren, zu untersuchen ob der kristallisierte Zustand sich unter gewissen Umständen komplex, d.h. wie eine Mischkristallphase verhalten kann, sehr deutlich positive Resultate ergaben. Es konnte nämlich gezeigt werden, dass nach partieller Abdestillation der monoklinen Modifikation der Rest, bis zu etwa 300°, einen *abnormal niedrigen* Dampfdruck besass, und ein anderer Versuch zeigte, dass das Destillat bis zu etwa 315° einen *abnormal hohen* Dampfdruck hatte. Bei höheren Temperaturen verschwanden aber diese Dampfdruck-Unterschiede wieder vollkommen und wurden dieselben Dampfdrucke gefunden, welche Arsentrioxyd bei *unärem Verhalten* zeigt.

Arsentrioxyd bildet also eine neue Stütze für die Theorie der Allotropie und schliesst sich, was sein Verhalten anbelangt, sehr nahe dem Schwefelsäuren-anhydrid, Phosphorpentoxyd und, wie wir bald sehen werden, auch dem Aluminiumchlorid an.

Bevor wir weiter auf die Komplexität des Arsentrioxyds eingehen, wollen wir die molekuläre Wärmegrösse besprechen, welche sich aus der Tangente des Neigungswinkels  $\alpha$  der Dampfdrucklinien ableiten lassen.

<sup>1)</sup> Proceedings Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam. **34**, 1141 (1931).

Aus der Gleichung  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ , wofür sich schreiben lässt  $\frac{d \log p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{2,3025 R}$  folgt, dass, wenn man, wie wir dies schon in Fig. 3 der vorigen Abhandlung taten,  $\log P$  als Funktion von  $\frac{1}{T}$  darstellt und man findet dabei eine Gerade, sich daraus schliessen lässt, dass  $Q$  keine wirkliche Temperaturfunktion ist. Wie wir in unserer vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand schon bemerkten, bekommt man auf diese Weise für die Sublimationslinie der stabilen monoklinen  $\alpha$ -Modifikation nicht eine Gerade, sondern eine Linie, welche leicht gekrümmmt ist, was also besagt, dass die Sublimationswärme in Wirklichkeit eine schwache Temperaturfunktion ist. Die Krümmung ist aber so gering, dass wir die Linie von dem Tripelpunkt  $313^\circ$  bis zu  $50^\circ$  unterhalb dieses Punktes sicherlich als Gerade betrachten können, sodass sich aus der Tangente des Neigungswinkels  $\alpha$  der Geraden, welche man durch die Punkte von etwa  $280^\circ$  bis zu etwa  $310^\circ$  ziehen kann, die Sublimationswärme bei der Tripelpunkts temperatur berechnen lässt. Auf diese Weise findet man  $\operatorname{tg} \alpha_1 = 1.0365$  oder

$$Q_{S_{\alpha}G} = 236,76 \cdot 10^2 \text{ cal.}$$

was ein sehr hoher Wert ist.

Die Dampfspannungen der Flüssigkeit liegen in unserer Figur 3 in der Tat auf einer Geraden, sodass man aus der Neigung dieser Geraden die molekuläre Verdampfungswärme der Flüssigkeit berechnen kann. Es wurde gefunden:  $Q_{LG} = 147,34 \cdot 10^2 \text{ cal.}$  und aus diesen beiden Wärmegrößen folgt dan  $Q_{S_{\alpha}L} = 89,42 \times 10^2$ .

In Übereinstimmung mit den anderen komplexen Stoffen ist hier wieder die Sublimationswärme sehr gross. Eine andere Besonderheit ist die, dass bei der monoklinen Modifikation und dasselbe gilt auch, wie wir sehen werden, für die  $\gamma$ -Modifikation, die Schmelzwärme kleiner als die Verdampfungswärme ist. Die Sublimationswärme der  $\alpha$ -Modifikation scheint eine grosse chemische Wärme zu enthalten, was auf einen grossen Unterschied in Zusammensetzung der kristallisierten Phase und der koexistierenden Gasphase hinweist. Für die Sublimationslinie der oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation ist in der Darstellung Fig. 3 eine Gerade gefunden und ebenfalls für die Sublimationslinie der metastabilen  $\gamma$ -Modifikation.

Es wurde hier aus der Tangente der Neigungswinkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  dieser Geraden Folgendes gefunden:

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = 1,306; \quad Q_{S_{\beta}G} = 298,33 \cdot 10^2 \text{ cal.}; \quad Q_{S_{\beta}L} = 150,99 \cdot 10^2 \text{ cal.}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_3 = 0,925 \quad Q_{S_{\gamma}G} = 211,30 \cdot 10^2 \text{ cal.}; \quad Q_{S_{\gamma}L} = 63,96 \cdot 10^2 \text{ cal.}$$

<sup>1)</sup> 1. c.

*Das Pseudosystem.*

Nun es sichergestellt worden ist, dass Arsentrioxyd verschiedene Molekülarten (möglichst weit aufgefasst) enthält, drängt sich natürlich die Frage auf, ob sich z.B. die  $T, X$ -Figur des Pseudosystems schon schematisch angeben lässt. Man begegnet hier derselben Eigentümlichkeit, wie bei  $\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>. Wenn ein System, wie Arsentrioxyd einen metastabilen Umwandlungspunkt enthält und man versucht, den Zusammenhang der verschiedenen Phasen mittels einer pseudobinären Darstellung anzugeben, dann sieht man bald ein, dass unter Annahme zweier Entmischungsgebiete alles augenscheinlich recht gut geht, aber die relative Lage der verschiedenen festen Phasen, was ihre Zusammensetzung betrifft, ist dann nicht wahrscheinlich. Das kommt daher, dass das Pseudosystem eines solchen Stoffes höchstwahrscheinlich mindestens ternär ist.

Nun kann man sich aber zur Vereinfachung, wie früher schon gezeigt wurde<sup>2)</sup>, doch einer pseudobinären Darstellung statt einer ternären mit den Pseudokomponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bedienen, wenn man voraussetzt, dass z.B. im System  $\alpha, \gamma$ , immer inneres Gleichgewicht herrscht. In diesem Falle kann man die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Achse des dreiseitigen Prismas zusammenfallen lassen und dann bezieht sich jeder merkwürdige Punkt dieser doppelten  $\alpha, \gamma$ -Achse auf einen Zustand inneren Gleichgewichtes zwischen  $\alpha$  und  $\gamma$ . Die Pseudokomponente, welche nur  $\alpha$ -Molekülarten enthält, ist als die flüchtigste vorausgesetzt.

Es lässt sich nun z.B. eine  $T, X$ -Figur für konstanten Druck ableiten, wie in Fig. 1 gegeben, in welcher der Punkt  $a$  den stabilen unären Schmelzpunkt,  $a'$  den metastabilen unären Schmelzpunkt und  $f$  den unären Umwandlungspunkt in dem unären System ( $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ ) darstellt. Weil hier angenommen ist, dass im System  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  ein Umwandlungspunkt auftritt, bildet sich in unserer  $T, X$ -Figur ein Dreiphasengleichgewicht von Mischkristallen, angegeben durch die Punkte  $g, h, k$ , und unterhalb dieses Dreiphasengleichgewichtes dehnt sich die metastabile Fortsetzung der Koexistenz der Mischkristallphasen  $fh$  und  $fg$  aus. Das Bestehen dieser metastabilen Fortsetzung ermöglicht, wie sofort ersichtlich, das Auftreten eines metastabilen Umwandlungspunktes.

In der  $T, X$ -Figur ist wieder mit starken Linien die Lage der inneren Gleichgewichtslinien im Pseudosystem angegeben. Die Punkte  $L_1$  und  $S_1$  beziehen sich auf das stabile unäre Schmelzgleichgewicht der monoklinen  $\alpha$ -Modifikation, während die Punkte  $L_2$  und  $S_2$  das metastabile unäre Schmelzgleichgewicht der  $\gamma$ -Modifikation angeben. Die Punkte  $L_3$  und  $S_3$  geben das metastabile unäre Schmelzgleichgewicht der oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation an. Dieses metastabile unäre Schmelzgleichgewicht tritt hier dank dem Umstande auf, dass die erste Komponente in unserer Figur aus

<sup>1)</sup> Die Theorie der Allotropie, Seite 256.

<sup>2)</sup> Die Theorie der Allotropie, Seite 75.

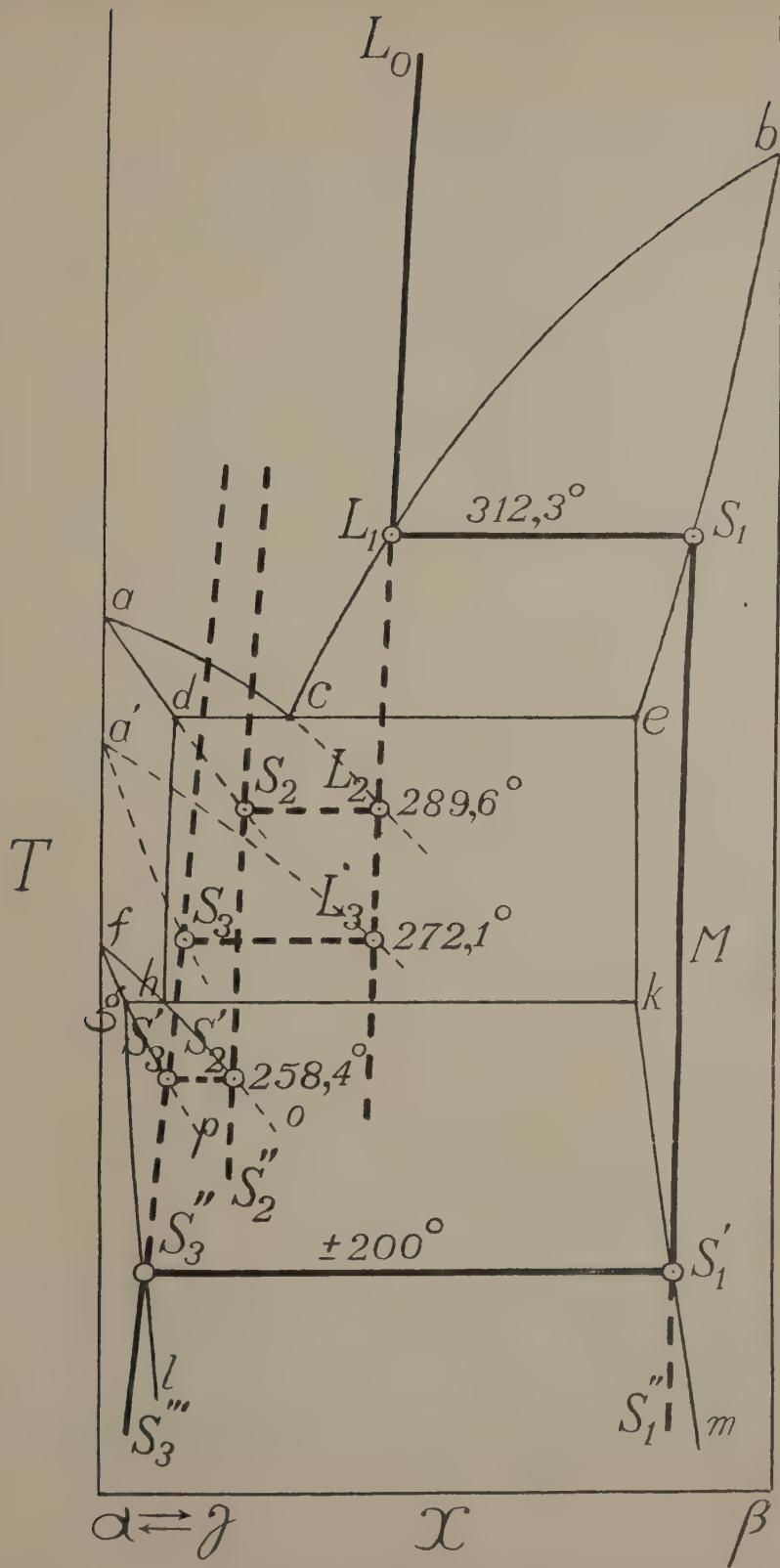


Fig. 1.

zwei Pseudokomponenten besteht, welche hier miteinander in innerem Gleichgewicht gedacht sind.

Aus der  $T, X$ -Figur folgt weiter, dass die Linie  $S_2 S'_2$  für das innere Gleichgewicht in der metastabilen  $\gamma$ -Modifikation der metastabilen Mischkristallinie  $fho$  begegnet, woraus folgt, dass bei  $S'_2$  eine metastabile Umwandlung auftritt, wobei die metastabile unäre  $\gamma$ -Modifikation sich in die metastabile unäre oktaedrische  $\beta$ -Modifikation  $S'_3$  umwandelt. Der Punkt  $S'_3$  ist also ein Punkt der Linie, welche die inneren Gleichgewichte in der metastabilen oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation angibt. Wenn keine Verzögerungen auftreten, schmilzt diese Modifikation, wenn bei Temperaturhöhung der Punkt  $S_3$  erreicht ist. Nach niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das innere Gleichgewicht in der oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation entlang der Linie  $S'_3 S''_3$ , und weil diese Linie bei  $S''_3$  aus dem Entmischungsgebiet der Mischkristalle des Pseudosystems in das homogene Mischkristallgebiet tritt, bedeutet dies, dass bei  $S''_3$  die oktaedrische  $\beta$ -Modifikation stabil wird. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Lage der Linie  $S_1 S''_1$ , welche die inneren Gleichgewichte in der monoklinen  $\alpha$ -Modifikation angibt. Man sieht, dass diese Linie von  $S_1$  d.h. von der Temperatur des unären Erstarrungsgleichgewichtes bis zu den niedrigeren Temperaturen anfangs durch das homogene Mischkristallgebiet des Pseudosystems läuft, bei  $S'_1$  aber in das heterogene Mischkristallgebiet tritt, was besagt, dass bei  $S'_1$  im unären System ein Umwandlungsgleichgewicht auftritt, wo, bei Wärme-entziehung, die monokline  $\alpha$ -Modifikation sich in die oktaedrische  $\beta$ -Modifikation umsetzt.

Weiter sei noch bemerkt, dass hier einfachheitshalber ein  $T, X$ -Durchschnitt für konstanten Druck betrachtet worden ist, obwohl eine  $T, X$ -Projektion der Dreiphasen-Gleichgewichte des Pseudosystems und der Zweiphasengleichgewichte des unären Systems sich natürlich mehr der bestimmten  $P, T$ -Figur anschliesst. Man kann sich aber leicht die Dampflinien in der gegebenen  $T, X$ -Figur hinzugefügt denken.

Von mehr Interesse ist es hier, kurz die Resultate zu erklären, welche bei partieller Abdestillation erhalten sind. Dazu betrachten wir einen  $P, X$ -Durchschnitt bei z.B.  $250^\circ$ , in Fig. 2 gegeben. In dieser Figur beziehen sich die Linien  $G_1 G$  und  $S_1 S$  auf die inneren Gleichgewichte in den Gasphasen und in den festen Phasen bei verschiedenen Drucken und die Punkte  $G$  und  $S$  geben die koexistierenden Phasen bei der betrachteten Temperatur im unären System an.

Wenn wir nun bei dieser Temperatur einen Teil des festen Stoffes  $S$  abdestillieren und die feste Phase sich während dieser Abdestillation nicht unär verhält, also wie ein Mischkristall, so wird die feste Phase sich von  $S$  nach  $S'$  bewegen, d.h. der Mischkristall wird reicher an der Pseudokomponente  $\beta$ , und der Dampfdruck sinkt. Stellt sich das innere Gleichgewicht bei der darauf ausgeführten Dampfdruckbestimmung genügend langsam ein, so wird man über eine gewisse Temperaturstrecke abnormal niedrige Dampfdrucke beobachten, was in der Tat der Fall war.

Hat man das Experiment so eingerichtet, dass der Rest abgeschmolzen und das Destillat untersucht werden kann, dann muss man bedenken dass Dämpfe kondensiert worden sind, deren Zusammensetzungen sich änderten von der Zusammensetzung  $x$ , welche mit  $G$  korrespondiert zu  $x'$ , welche mit  $G'$  übereinstimmt. Die Totalzusammensetzung des Destillats wird also zwischen  $x$  und  $x'$  liegen. Nehmen wir an, dass sie mit  $x''$  übereinstimmt, so sehen wir sofort aus Fig. 2, dass eine homogene feste Phase

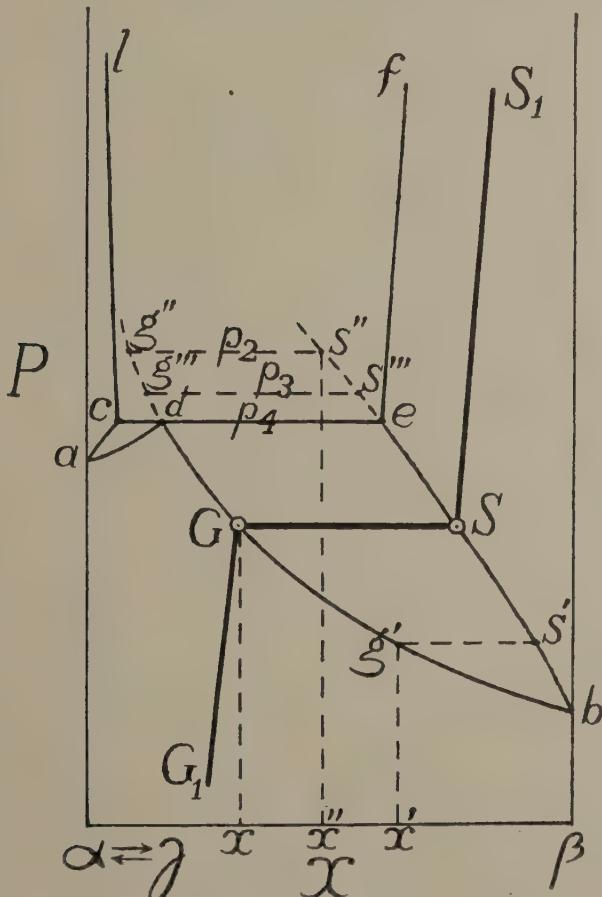


Fig. 2.

dieser Zusammensetzung bei der Temperatur, wofür Fig. 2 gilt, einen metastabilen Zustand darstellt, welcher den abnormal hohen Dampfdruck  $p_2$  zeigen wird, wenn das Dampfvolum relativ klein und die Menge Stoff in der Gasphase deshalb zu vernachlässigen wäre. Bei einem grösseren Dampfvolumen wird der Dampfdruck niedriger z.B.  $p_3$  sein, doch er ist abnormal hoch. Und hier ist dann wieder dasselbe, wie bei dem ersten

Experiment zu sagen, dass man, wenn während der Dampfdruckbestimmung des Destillats die Einstellung des inneren Gleichgewichts genügend langsam stattfindet, über eine gewisse Temperaturstrecke einen abnormal hohen Dampfdruck beobachten wird.

Nun ist in Wirklichkeit, wie oben beschrieben wurde, bei dem letzten Experiment der Rest *nicht* entfernt. Man hat nach der Abdestillation nichts abgeschmolzen, sodass man nebeneinander ein Destillat mit abnormal hohem und einen Rest mit abnormal niedrigem Dampfdruck bekam.

Es leuchtet ein, dass wenn man das Glück hat, die relative Menge der destillierten Masse gut getroffen zu haben und wenn bei der Versuchstemperatur die Rückdestillation von dem Destillat nach dem Rest nicht zu rasch stattfindet, der im Apparat herrschende Druck abnormal hoch sein kann. Dies ist tatsächlich wiederholt beobachtet und es stellte sich heraus, dass die günstigen Umstände ziemlich leicht zu treffen waren. Es sei hier noch bemerkt, dass die destillierte Masse von der Zusammensetzung  $x''$  sich in die zwei Mischkristallphasen  $c$  und  $e$  spaltet, sodass man die Dreiphasenkoexistenz Mischkristall  $c +$  Dampf  $d +$  Mischkristall  $e$  mit dem Dampfdruck  $p_4$  bekommt, welches dann aber bei einem Dampfdruck unterhalb  $p_4$  wieder in ein Zweiphasengleichgewicht umgewandelt ist; denn auf Grund der Zusammensetzung  $x''$  muss bei einem Druck unterhalb  $p_4$  die Mischkristallphase  $c$  verschwunden sein.

Schliesslich haben wir dann noch die merkwürdige Tatsache zu betrachten, dass die Dampfdruckkurve der oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation sich bis ca.  $20^\circ$  oberhalb des Tripelpunktes  $S_3 + L + G$  realisieren lässt. Wenn man für einen Augenblick einfachheitshalber vernachlässigt, dass die Flüssigkeit bei  $280^\circ$  auch metastabil ist, so kommt die Eigentümlichkeit auf Folgendes hinaus. Die Koexistenz zwischen Dampf und Rest auf der Sublimationskurve bei einer gewissen Temperatur unterhalb des Tripelpunktes wird in einer  $P, X$ -Figur, wie Fig. 3 angibt, durch einen Punkt auf der Dampflinie  $b\ c$  und einen Punkt auf der Mischkristalllinie  $b\ e$  bei demselben Druck angegeben. Steigt die Temperatur, so verschiebt sich natürlich die ganze Pseudofigur und auch die obengenannten koexistierenden Phasen des unären Systems, und zwar in der Weise, dass diese letzteren bei der Tripelpunktstemperatur mit  $c$  und  $e$  zusammenfallen. Wenn nun keine Verzögerungerscheinungen auftreten, muss sich neben der Gasphase  $c$  und der Mischkristallphase  $e$ , welche sich dann beide in innerem Gleichgewicht befinden, die flüssige Phase  $d$  bilden, ebenfalls in innerem Gleichgewicht. Bei der oktaedrischen  $\beta$ -Modifikation des Arsentrioxyds ergibt sich nun der Fall, dass die Bildung der Flüssigkeit so starken Verzögerungen unterliegt, dass diese einfach unterbleibt, und die Zweiphasenkoexistenz, zwischen Gasphase und Mischkristallphase, beide in innerem Gleichgewicht, setzt sich fort, d.h. diese Phasen verschieben sich nach höheren Temperaturen entlang den Linien  $b\ f$  und  $b\ h$  und bei der Temperatur, wofür unsere Figur 3 gilt, befinden sich diese Phasen, welche ein metastabiles Sublimationsgleichgewicht im unären System dar-

stellen, in  $G'$  und  $S'$ , während das stabile Zweiphasengleichgewicht bei dieser Temperatur im unären System die Koexistenz zwischen Gas und Flüssigkeit ist, welche durch die Punkte  $G$  und  $L$  angegeben wird.

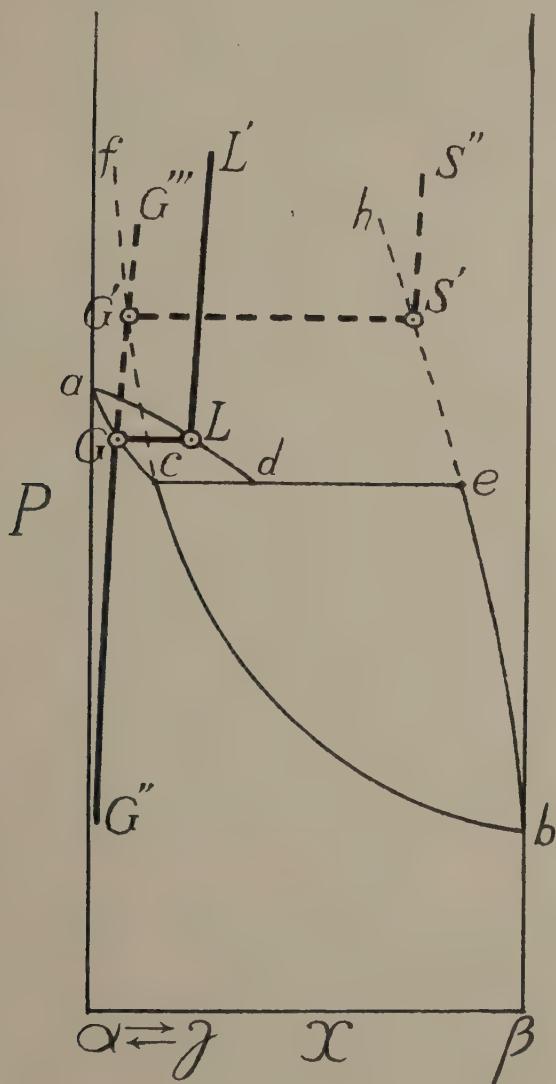


Fig. 3

Dass dies so ist, sieht man sofort ein, weil die Kurve  $G''G'''$ , welche die inneren Gleichgewichte in den Gasphasen darstellt, bei  $G$  die Dampflinie ab des Pseudosystems und in  $G'$  die metastabile Verlängerung der Dampflinie  $b\ c$ , nämlich  $c\ f$  schneidet.

Eine Verzögerung in der Flüssigkeitsbildung aus dem festen Zustand ist in der letzten Zeit in diesem Laboratorium auch bei anderen Stoffen beobachtet worden, z.B. bei  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{AlCl}_3$ , aber dann lag die Ursache darin, dass die Substanz sich nicht in innerem Gleichgewicht befand. Hier aber bei der oktaedrischen Modifikation des Arsentrioxyds schien inneres Gleichgewicht eingetreten zu sein. Weil aber eine *kleine* Abweichung von dem inneren Gleichgewichtszustand eine Verzögerung in der Flüssigkeitsbildung hervorrufen kann, ist es sehr gut möglich, dass der Fall  $\text{As}_2\text{O}_3$  sich auch in dieser Hinsicht den anderen obengenannten Stoffen anschliesst.

#### *Zusammenfassung.*

Es wurde die molekulare Sublimationswärme, die molekulare Verdampfungswärme der Flüssigkeit und die molekulare Schmelzwärme der verschiedenen Modifikationen des Arsentrioxyds berechnet.

Es wurde eine mögliche Lage des unären Systems im Pseudo-System angegeben. Schliesslich wurde eine Erklärung der gefundenen Erscheinungen, bei partieller Abdestillation und bei Destillation im geschlossenen Raum beobachtet, mittels der Theorie der Allotropie gegeben.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische  
Chemie der Universität.*

*Amsterdam, 20 November 1931.*

**Chemistry.** — *Die Komplexität des Aluminiumchlorids. I.* Von A. SMITS.  
J. L. MEYERING und M. A. KAMERMANS. (Communicated by Prof.  
J. D. v. D. WAALS Jr.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

### *Einleitung.*

Schon früher<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, dass anlässlich des Suchens nach Stoffen, welche, wie  $P_2O_5$  und  $SO_3$ , als Selbsttrockner betrachtet werden können, beschlossen wurde u.a. das Salz  $AlCl_3$  zur Hand zu nehmen. Wie damals berichtet wurde, konnte von SMITS und MEYERING gezeigt werden, dass das Sublimat eines sehr reinen Präparates sich bei den Destillationsversuchen in der Tat wie eine Mischkristallphase verhielt.

Wir willen hier sehr kurz unsere Versuche und die bis jetzt erhaltenen Resultate mitteilen.

### *Bereitung des Präparates.*

Das Aluminiumchlorid wurde erhalten durch Erhitzung des reinsten KAHLBAUMSchen Aluminiums in einem Strom reiner Salzsäure. Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 angegeben. Er war aus einem Verbrennungsrohr A und einem angeschmolzenen Vorratsgefäß B mit Destillationseinrichtung D E zusammengestellt. Das Aluminium wurde mittels des Ofens F erhitzt und das gebildete weisse Aluminiumchlorid wurde anfangs in dem Vorratsgefäß B, gesammelt. Nachdem dann das Verbrennungsrohr bei P abgeschmolzen war, wurden die Ableitungsrohre bei R abgeschmolzen und die Röhre Q mit der Diffusions-Quecksilberpumpe verbunden. Dann wurde Q abgeschmolzen und S mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Nachdem ein hohes Vakuum erreicht war, wurde dann das Diaphragma M mittels des Brechers C gebrochen.

Während des fortgesetzten Evakuierens wurde dann das Aluminiumchlorid durch vorsichtige Erhitzung erst von B nach D und dann von D in die anderen, kleineren Gefäße, von denen drei vorhanden waren, überdestilliert und bei 1.2 und 3 und auch die Kapillare S abgeschmolzen. Das Präparat war vollkommen weiss.

Es sei hierbei bemerkt, dass die Destillation des Aluminiumchlorids sehr besondere Fürsorge erfordert. Es ist nämlich notwendig, die Destillation oft zu unterbrechen und jedes Mal das Salz in dem Kondensationsgefäß durch vorsichtiges Erhitzen von der Wand zu lösen, weil das Gefäß sonst nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur oder bei der vorsichtigsten Erhitzung zerspringt.

1) Proc. Kon. Akad. Wet. 34, 441 (1931).

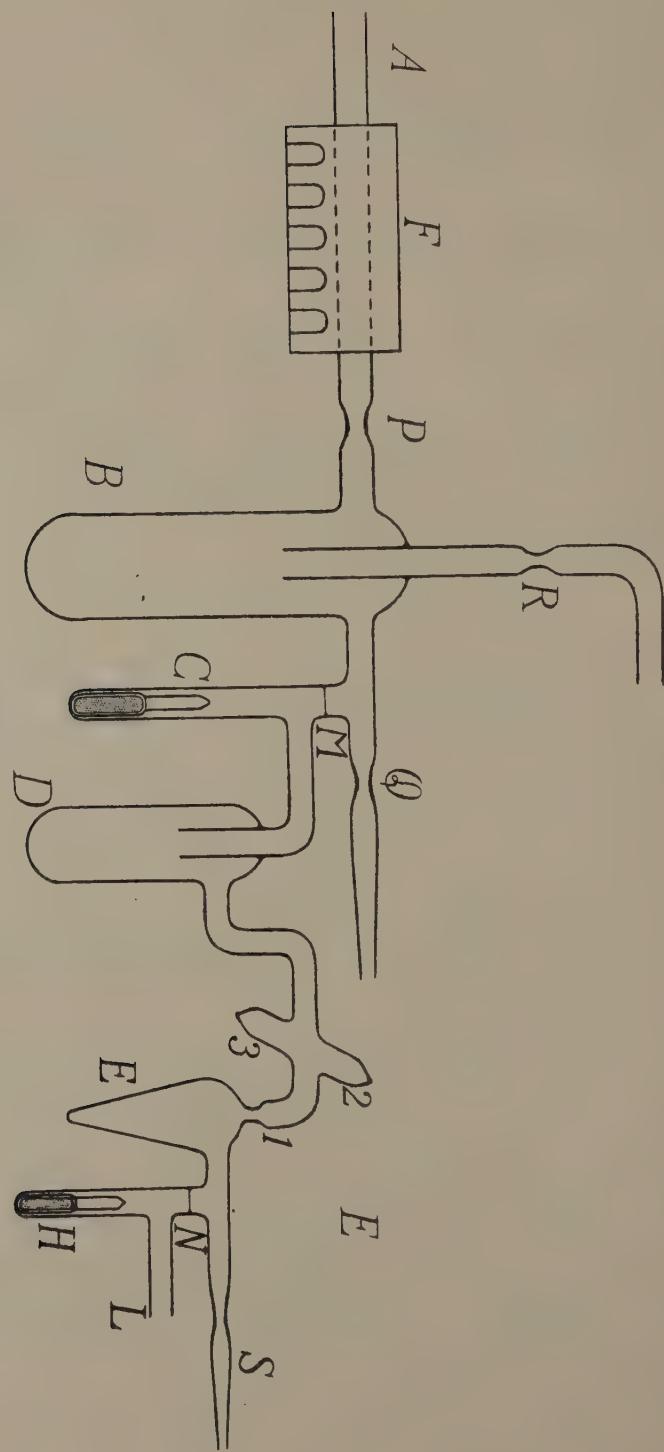


FIG. 1

*Die Bestimmung der P, T-Figur.*

Es wurde wieder ein Dampfspannungsapparat (Fig. 2) benutzt, wie von SMITS und SCHOENMAKER<sup>1)</sup> bei dem Studium des Schwefelsäure-anhydrids gebraucht wurde, d.h. ein Dampfspannungsapparat mit Glasfederindikator und Kondensationsgefäßen zum Abdestillieren. Zur Füllung dieses sorgfältig gereinigten und getrockneten Apparates wurde ein Vorratsgefäß *E* mit Diaphragma angeschmolzen und nach Ausglühen im trocknen Sauerstoffstrom und Evakuieren ein Teil des Aluminiumchlorids in das Gefäß *A* des Dampfspannungsapparates überdestilliert, wobei wieder des Salz, durch vorsichtiges Erhitzen des Gefäßes von der Wand gelöst werden musste. In Hochvakuum wurde dann das Vorratsgefäß bei *P* abgeschmolzen, die Brücke *K* des Dampfspannungsapparates durchgeschmolzen und in bekannter Weise die Nullstelle des Nadelpunktes des Glasfegers fixiert usw.:

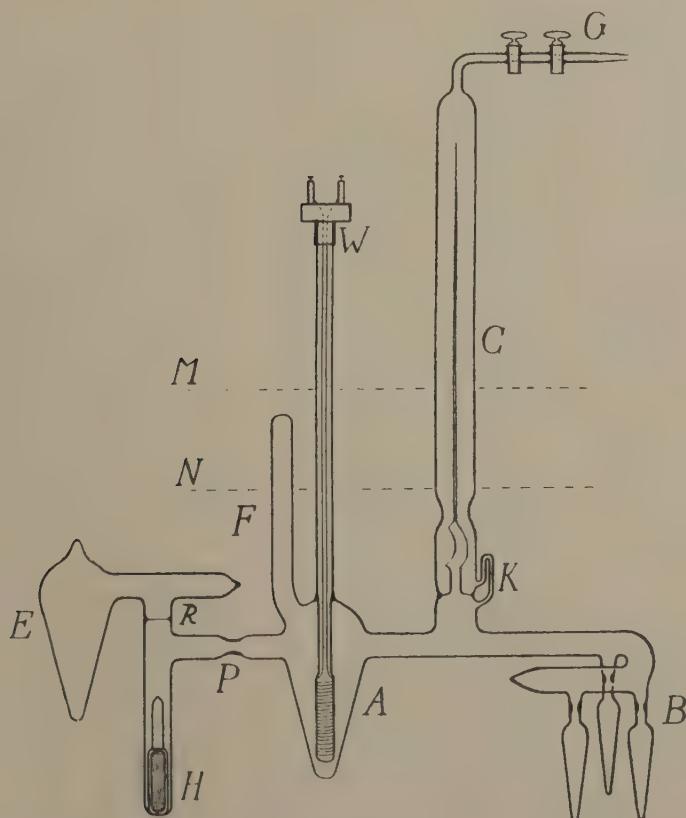


Fig. 2

<sup>1)</sup> J. Chem. London 1924, 2554; ibid. 1926, 1108.

Als Erhitzungsbad diente ein  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ -Bad, das bei  $140^\circ$  schon vollkommen flüssig war; die Rührung war sehr stark und die Temperatur wurde mit einem eingeschmolzenen Widerstandsthermometer und mit einem Thermometer im Bad gemessen. Angefangen wurde mit der Bestimmung der Lage der unären Dampfspannungslinien und es wurde deshalb die Dampfdruckmessung bei jeder konstanten Temperatur so lange fortgesetzt, bis auch der Dampfdruck vollkommen konstant geworden war. Dies war innerhalb 20 Minuten der Fall.

Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate erhalten<sup>1)</sup>.

TABELLE I

<i>t</i>	<i>T</i>	Dampfdruck <i>p</i> in mm Hg	$\frac{1}{T}$	<i>Log p</i>
127.9	401.1	1.7	0.0024932	0.2304
136.3	409.5	3.0	24420	0.4771
143.1	416.3	5.1	24021	0.7076
148.0	421.2	8.2	23742	0.9138
152.2	425.4	10.8	23507	1.0334
155.2	428.4	13.6	23343	1.1335
161.3	434.5	20.7	23015	1.3160
163.8	437.0	24.4	22883	1.3874
170.7	443.9	40.3	22527	1.6053
178.3	451.5	66.9	22148	1.8254
185.0	458.2	102.7	21825	2.0116
186.3	459.5	111.8	21763	2.0484
187.5	460.7	121.5	21706	2.0846
189.5	462.7	138.4	21612	2.1411
191.5	464.7	160.0	21520	2.2041
195.0	468.2	179.9	21358	2.2550
196.4	469.6	186.2	21294	2.2700
199.1	472.3	197.4	21173	2.2953
201.3	474.5	206.1	21075	2.3141
206.9	480.1	232.0	20829	2.3655

<sup>1)</sup> Dr. W. FISCHER, Hannover, war so freundlich, auf meine Bitte, mir seine Resultate, welche bis  $177,2^\circ$  gehen, mitzuteilen. Es ergab sich, dass seine Resultate sehr gut mit den unserigen übereinstimmen.

TABELLE I (Fortsetzung).

<i>t</i>	<i>T</i>	Dampfdruck <i>p</i> in mm Hg.	$\frac{1}{T}$	<i>Log p</i>
211.7	484.9	254.6	20623	2.4059
217.9	491.1	286.4	20362	2.4570
214.1	487.3	267.4	20521	2.4272
208.7	481.9	239.4	20751	2.3791
202.7	475.9	212.1	21012	2.3265
200.0	473.2	200.2	21133	2.3015
197.7	470.9	191.1	21236	2.2813
195.7	468.9	183.6	21326	2.2639
194.6	467.8	179.0	21377	2.2528
193.7	466.9	175.1	21418	2.2433
193.1	466.3	172.6	21445	2.2370
192.6	465.8	170.9	21468	2.2327
192.1	465.3	168.9	21491	2.2276
191.8	465.0	167.6	21505	2.2243
190.8	464.0	164.7	21551	2.2167
187.8	461.0	153.8	21692	2.1870
184.8	458.0	144.5	21834	2.1599
179.9	453.1	79.6	22071	1.9009
175.3	448.5	55.3	22297	1.7427
166.3	439.5	31.6	22753	1.4997
206.7	479.9	228.2	20838	2.2583*
192.8	466.0	172.1	21459	2.2358*

\*) Diese zwei letzten in der Tabelle vollkommen passenden Werte wurden noch in einem anderen Experiment erhalten, wobei die Substanz durch partielle Verdampfung bei niedrigeren Temperaturen anfangs einen abnormal niedrigen Dampfdruck zeigte.

Wenn man diese Resultate graphisch darstellt, so bekommt man die *P, T*-Figur 3 und die  $\log P, \frac{1}{T}$ -Fig. 4 und aus letzterer ergibt sich, dass die beiden Dampfdrucklinien sich unter einem ziemlich grossen Winkel bei einer Temperatur von 192.5 und bei einem Druck von 170.5 cm Hg (2.24 Atm.) schneiden. Das ist also die Lage des Tripelpunktes *S + L → G*, während der Sublimationspunkt bei 180.7° gelegen ist.

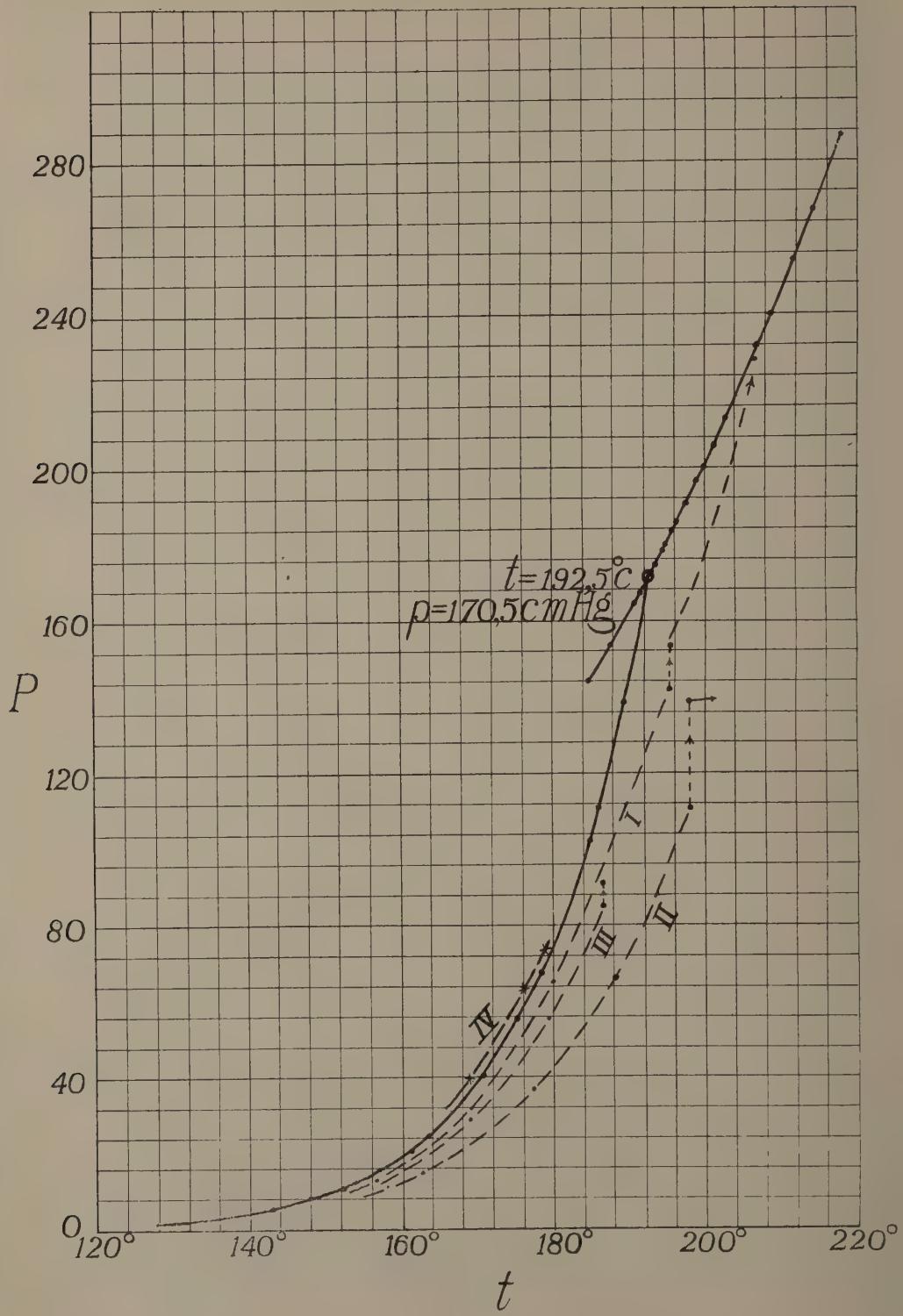
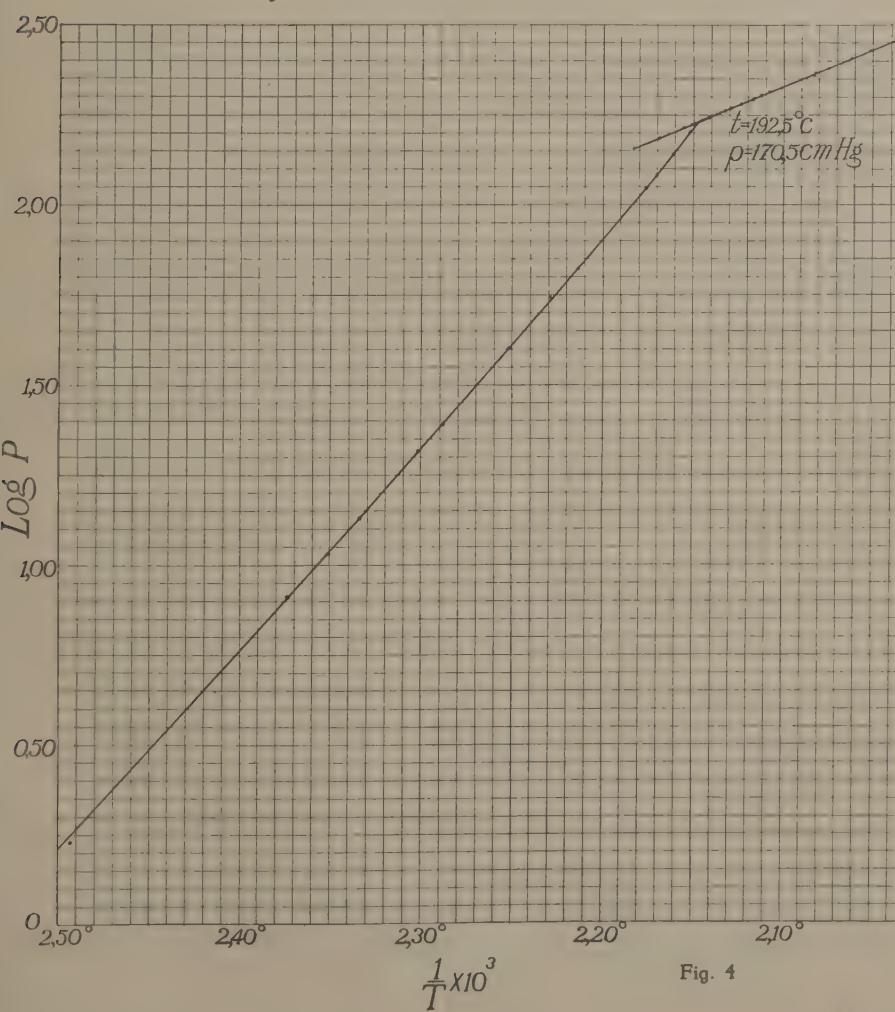


Fig. 3

Aus der Beziehung  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ , welche sich auch in der Form  $\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}$  oder  $\frac{d \log p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{2,3025 R}$  schreiben lässt, folgt, dass wenn  $\log p$  als Funktion von  $\frac{1}{T}$  dargestellt eine Gerade ergibt, die Wärmegrösse  $Q$  in dem betrachteten Temperaturtrajekt keine merkbare Temperaturfunktion ist, und es lässt sich dann aus dem Winkel, welchen die Gerade mit der  $\frac{1}{T}$ -Achse bildet, die Wärmegrösse berechnen.

Wie sich aus der Fig. 4 ergibt, weichen die Linien nicht merkbar von



geraden Linien ab, sodass man sie in der Umgebung des Tripelpunktes sicherlich als Gerade betrachten kann. Es folgt dann aus den obengenannten Winkeln:

$$Q_{SG} = 288 \cdot 10^2 \text{ cal.}; \quad Q_{LG} = 96 \cdot 10^2 \text{ cal.}, \text{ sodass } Q_{SL} = 192 \cdot 10^2 \text{ cal.}$$

Für die Temperatur des Sublimationspunktes folgt aus unseren Messungen  $180.5^\circ$  oder  $T_{subl} = 453.7^\circ$ . Wendet man jetzt die TROUTON'sche Regel an, welche sich, wie LE CHATELIER zeigte, auch auf die Sublimationswärme und Sublimationstemperatur übertragen lässt und dann den nahezu konstanten Wert  $\pm 30$  liefern soll, so bekommt man

$$\frac{Q_{SG}}{T_{subl}} = \frac{288,10^2}{453,7} = 63$$

also einen *abnormal hohen Wert*, welcher der abnormal hohen Sublimationswärme zuzuschreiben ist. Dieses Resultat ist sehr wichtig, weil es deutlich auf die Komplexität des kristallisierten Aluminiumchlorids hinweist. Weil die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit bis  $10^\circ$  unterhalb des Tripelpunktes metastabil verfolgt war, konnte bei Extrapolation ziemlich genau der metastabile Siedepunkt gefunden werden. Es ergab sich auf diese Weise für den Siedepunkt ca.  $160^\circ$ . Wendet man nun die TROUTON'sche Regel auf die Siedetemperatur und Verdampfungswärme an, so bekommt man:

$$\frac{Q_{LG}}{T_s} = \frac{96,10^2}{433} = 22$$

Dieser Wert ist also normal.

*Untersuchungen, welche die Komplexität des Aluminiumchlorids beweisen.*

Nach diesen Bestimmungen wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob sich zeigen lässt, dass der feste Zustand des Aluminiumchlorids komplex ist.

Dazu wurde der Apparat aus dem Bad herausgenommen, durch vorsichtiges Erhitzen ein Teil des Salzes in eines der Kondensationsgefässe überdestilliert und dann dieses Gefäß abgeschmolzen. Darauf wurde dann der Apparat wieder in das Bad hineingeführt und wurden aufs Neue, bei verschiedenen Temperaturen, die Dampfdrücke bestimmt, indem auch hier, vor jeder definitiven Ablesung, die Temperatur 20 Minuten konstant gehalten wurde.

Es stellte sich heraus, dass die Dampfdrücke jetzt, bis zu 36 cm Hg, niedriger waren, und bei höheren Temperaturen wurde beobachtet, dass diese anfangs zu niedrigen Drücke langsam zu steigen anfingen und dass die Geschwindigkeit dieses Steigens mit der Temperatur zunahm.

Die Ergebnisse dieser ersten Dampfdruckbestimmungen, nach einer teilweisen Abdestillation, findet man in der nächsten Tabelle II.

TABELLE II.

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Dampfdruck $p$ bei unärem Verhalten in cm Hg.	Dampfdruck $p'$ nach partieller Abdestillation in cm Hg.	$p-p'$ in cm Hg.
169.3	36.0	32	4
180.4	74.8	64.8	10
188.4	125	$\pm 104$	$\pm 21$
195.8	181.6	145.6	36.0

Die hier erhaltenen Resultate sind in Fig. 3 mit I angegeben.

Obwohl die Temperatur von  $195.8^{\circ}$   $3.3^{\circ}$  oberhalb der Temperatur des Tripelpunktes liegt, war das Salz noch nicht geschmolzen und der Dampfdruck stieg langsam. Es wurde nun nicht der Enddruck abgewartet, sondern die Temperatur bis  $206.7^{\circ}$  erhöht, und dann ergab sich, dass der Dampfdruck bei dieser Temperatur auf der Dampfdrucklinie der Flüssigkeit lag, und bei Temperaturerniedrigung stellte sich heraus, dass dieses auch noch bei einem zweiten Punkt der Fall war. Diese zwei Bestimmungen sind am Schluss der Tabelle I wiedergegeben.

Es wurde nun noch ein zweites Mal abdestilliert und nachher wurden nochmals die Dampfdrucke bestimmt. Jetzt war der Effekt viel grösser, aber die zurückgebliebene Salzmenge war, wie es schien, nicht gross genug um schliesslich die Dampfdrucklinie der Flüssigkeit zu erreichen. Der Dampf schien nämlich, ehe diese Linie erreicht wurde, ungesättigt zu werden.

Die Resultate sind in der Tabelle III wiedergegeben:

TABELLE III.

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Dampfdruck $p$ bei unärem Verhalten in cm Hg.	Dampfdruck $p'$ nach partieller Abdestillation in cm Hg.	$p-p'$ in cm Hg.
162.7	22.2	15.2	7
177.7	63.2	37.0	26.2
189.4	136.0	75.8	60.2
198.0	190	110	80

Diese Resultate sind in Fig. 3, mit II markiert, angegeben.

Die Temperatur  $198.0^{\circ}$  liegt  $5.5^{\circ}$  oberhalb derjenigen des Tripelpunktes. Der Dampfdruck stieg langsam bis zu 138.8 cm an, wurde aber *dann*, wie sich aus der Druckänderung nach höheren Temperaturen ergab, ungesättigt.

Und nun folgt ein höchst merkwürdiges Resultat. Wie oben gesagt, schien der Dampf bei  $198^{\circ}$  ungesättigt geworden zu sein. Als wir diesen Eindruck bekamen liessen wir die Temperatur des Bades rasch sinken, wonach der Apparat aus dem Bade herausgenommen wurde. Am nächsten Tag wurde dann aufs Neue die Dampfdruckkurve bestimmt mit dem Resultat, das hier in der Tabelle IV wiedergegeben ist.

TABELLE IV.

Temperatur in $C^{\circ}$	Dampfdruck $p$ bei unärem Verhalten in cm Hg.	Dampfdruck $p'$ nach partieller Abdestillation in cm Hg.	$p-p'$ in cm Hg.
156.5	14.3	13.1	1.2
168.7	35.0	29.2	5.8
179.3	71.2	55.7 $\rightarrow$ 56.6 <sup>1)</sup>	15.5
186.9	116.0	85.2 $\rightarrow$ 93 <sup>2)</sup>	30.8

Diese Resultate sind in Fig. 3 mit III bezeichnet.

Man sieht, dass die Dampfdrucke nach 24 Stunden viel höher geworden sind, doch sie sind noch nicht den Dampfdrucken des unären Systems gleich geworden.

Wenn der Dampf in dem vorangehenden Experiment in der Tat ungesättigt gewesen wäre, hätte man aus den Ergebnissen in der Tabelle IV schliessen müssen, dass das innere Gleichgewicht sich selbst in dem ungesättigten Dampf noch nicht eingestellt hatte; aber bei unseren fortgesetzten Untersuchungen haben wir den Eindruck bekommen, dass die Sache sich wahrscheinlich anders zugetragen hat.

Wir haben bemerkt, dass bei der Erhitzung, während der partiellen Abdestillation, dort, wo die Erhitzung am stärksten war, z.B. an der Wand, die Störung einen viel grösseren Grad erreicht hatte als an Stellen, wo die Erhitzung nicht so stark war, und so kann man also einen Destillationsrest bekommen, welcher nicht homogen in gleicher Masse gestört ist, sondern ein Konglomerat von Teilen verschiedener Störungsgrade darstellt. Dabei kann ein Teil so stark gestört sein, dass sein Dampfdruck bis zu einem sehr niedrigen Wert gesunken ist. Es ist möglich, dass dieser Teil bei den Dampfdruckmessungen bei höheren Temperaturen zurückbleibt, während die flüchtigeren Teile bei einer gewissen Temperatur alle verdampft sind. Man kann den Eindruck bekommen, als ob der Dampf ungesättigt geworden ist, während dies tatsächlich nicht der Fall war. In diesem Fall wird die nächste Serie Dampfdruckbestimmungen noch zu niedrige Werte liefern, auf Grund der Anwesenheit der zurückgebliebenen, anfangs stark gestörten Masse. Diese Masse wird sich aber inzwischen einigermassen in der Richtung des inneren Gleichgewichts

<sup>1)</sup> Nach 13 Minuten ist  $p-p'$  gesunken auf 14.6.

<sup>2)</sup> Nach 30 Stunden ist  $p-p'$  gesunken auf 23.0.

transformiert haben und deshalb wird der Dampfdruck merkbar gestiegen sein. Man hatte natürlich die Absicht, das Phänomen noch weiter zu verfolgen, doch am nächsten Tag war der Apparat gesprungen. Selbstverständlich wurde dasselbe Experiment darauf einige Male mit neuen Apparaten und mit einem neuen Präparat wiederholt. Es wurde dabei qualitativ immer dasselbe gefunden und jedes Mal konnte man konstatieren, dass die gestörte Masse, mit anormal niedrigem Dampfdruck, nach längerem Warten, in der Umgebung der Tripelpunktstemperatur, wieder den normalen Dampfdruck zeigte. Es folgt also hieraus, dass das innere Gleichgewicht sich schliesslich wieder einstellte.

Es lag vor der Hand, auch hier zu untersuchen, ob eine partielle Destillation im geschlossenen Apparat, wie dies bei Arsentrioxyd so gut gelang, zu einem anormal hohen Dampfdruck führt. Wir benutzten dazu einen ähnlichen Apparat, wie er in dem Fall von Arsentrioxyd gebraucht worden war. Ob das aus dem Bad hervorragende Kühlrohr zu eng oder die Destillationsgeschwindigkeit nicht gross genug war, ist nicht sicher; doch auf diese Weise war keine Dampfdruckerhöhung zu beobachten. Als wir aber, nachdem der Apparat aus dem Bad herausgenommen worden war, die partielle Destillation durch vorsichtiges Erhitzen mit der Flamme derart ausführten, dass das Destillat sich in einem weiteren Teil des Apparates bildete, bekamen wir zwar nicht grosse, aber doch sehr deutlich positive Effekte, wie die nächste Tabelle V zeigt.

TABELLE V.

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Dampfdruck $p$ bei unärem Verhalten in cm Hg.	Dampfdruck $p'$ des Sublimats in cm Hg.	$p_8 - p$ in cm Hg.
169.0	35.6	38.0	+ 2.4
176.3	58.8	62.8	+ 4.0
179.3	71.2	73.0	+ 1.8
179.8	73.6	75.4	+ 1.8
203.8	217.2	216.4	- 0.8*

\*) Diese Druckdifferenz entspricht einer Temperaturdifferenz von  $0.2^{\circ}$ .

Ein paar Tage später wurde der Dampfdruck aufs Neue bestimmt mit folgendem Resultat:

TABELLE VI.

171.5	42.0	42.0	0.0
177.4	63.6	63.6	+ 0.4*
190.9	156	155.2	- 0.8*

\*) Diese Druckdifferenzen entsprechen Temperaturdifferenzen von  $0.2^{\circ}$  resp.  $0.1^{\circ}$ .

Nach partieller Abdestillation im geschlossenen Raum war also der Dampfdruck im Apparat unterhalb  $180^\circ$  deutlich zu hoch. Bei  $203.8^\circ$  war der Effekt aber wieder verschwunden. In der Fig. 3 sind diese Resultate durch die Linie, welche mit IV bezeichnet ist, angegeben. Nach ein paar Tagen war der Dampfdruck wie Tabelle VI zeigt auch bei niedrigeren Temperaturen wieder normal.

Dampfdruckunterschiede, welche  $0.1^\circ$  und  $0.2^\circ$  entsprechen, liegen oberhalb  $177^\circ$  sicherlich innerhalb des Versuchsfehlers. Ein nächstes Mal wurde ein Gefäss, das das Destillat enthielt, abgeschmolzen, und dabei wurden Effekte bis zu 6 cm gefunden, also nicht so gross wie man vielleicht erwarten würde.

#### *Diskussion der Resultate.*

Das Salz Aluminiumchlorid wurde als Versuchsobjekt gewählt, weil erwartet werden konnte, dass es zu den Selbsttrocknern gehört. Dieses Vermuten stützte sich auf folgende Erwägung. Das Salz  $\text{AlCl}_3$  ist sehr hygroskopisch. Destilliert man nun dieses Salz, bei sehr vorsichtiger Erhitzung, im Hochvakuum, so lässt sich erwarten, dass die Spuren Wasser entweder von dem Rest festgehalten werden, oder auf das Salz einwirkend,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oder ein wenig flüchtiges basisches Salz, und  $\text{HCl}$  geben werden. Die Salzsäure wird abgepumpt und in flüssiger Luft kondensiert, während das Destillat ein sehr reines und sehr trocknes Präparat von  $\text{AlCl}_3$  sein wird. Es schien deshalb wahrscheinlich, dass diese äusserst trockne kristallisierte Substanz sich bei Destillationsversuchen wie eine Mischkristallphase verhalten würde.

Die erhaltenen Resultate haben nun bewiesen, dass dieses Vermuten in der Tat bestätigt wurde. Die Versuche haben nämlich gezeigt, dass es durch partielle Destillation möglich ist, einen Rest mit anormal niedrigem und ein Destillat mit anormal hohem Dampfdruck zu bekommen, dass die ursprüngliche Phase sich wie eine Mischkristallphase verhalten hatte und dass sowohl der Rest als das Destillat Phasen darstellten, welche sich ausserhalb inneren Gleichgewichts befanden. Weiter wurde gefunden, dass besonders bei hoher Temperatur ein deutliches Streben zur Erreichung des inneren Gleichgewichts beobachtet werden konnte und oberhalb der unären Tripelpunktstemperatur, nachdem die Schmelzung vollständig stattgefunden hatte, der innere Gleichgewichtszustand in kurzer Zeit erreicht war. Wie die Theorie der Allotropie behauptet, ist also das kristallisierte  $\text{AlCl}_3$  eine Mischkristallphase, welche bei unärem Verhalten in innerem Gleichgewicht ist.

Jetzt werden wir versuchen, mittels der Röntgenanalyse etwas über die Art der Komplexität des Aluminiumchlorids zu erfahren und wir können nur hoffen, dass nicht wie bei  $\text{SO}_3$ , die Einstellung des inneren Gleichgewichts, in den Zuständen von nicht- innerem Gleichgewicht, durch Röntgenlicht beschleunigt wird.

*Zusammenfassung.*

Erstens wurde die *P, T*-Figur des unären Systems von Aluminiumchlorid bestimmt. Zweitens wurde durch Dampfdruckbestimmungen *nach partieller Abdestillation* gefunden, dass das kristallisierte Salz sich wie eine Mischkristallphase verhält. Bei höheren Temperaturen ist eine deutliche Transformation in der Richtung des inneren Gleichgewichts zu beobachten und oberhalb der Temperatur des unären Tripelpunktes findet nach Schmelzung eine ziemlich rasche Einstellung des inneren Gleichgewichts statt.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische  
Chemie der Universität.*

*Amsterdam, 17 November 1931.*

---

**Botany. — Plasmatic influences upon the inheritance in *Vicia Faba*. III.**

*The elimination of a definite factor (variegated) as caused by the type of plasm.* By M. J. SIRKS (Instituut voor Plantenveredeling, Wageningen). (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE).

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

Chlorophyll-inheritance in the broad bean (*Vicia Faba* L.) seems to be dependent upon various factors. First of all there is a factor *A*, which has been observed in almost all the strains used in my crosses; it produces normal green colour (*typica*) and it is epistatic to all other chlorophyll-factors, which can be observed in *a*-plants only. Besides a number of multiple allelomorphs has been detected:

*C*<sub>3</sub> a green colour, brighter than that which is shown in *typica*-plants (*subtypica*), characteristic for strain 4;

*C*<sub>2</sub> more yellowish green (*semichlorina*) found in strain 4*a*;

*C*<sub>1</sub> yellow-green (*chlorina*) which has been obtained in segregations from crosses between *A*- and *a*-plants only;

*c* white (*albina*), seedlings dying within ten days; it occurred in strain 1*a*, in which heterozygous individuals always produce about 25 % of white seedlings.

An exact definition of the colours produced by these factors may be obtained by comparing them with the various types of colours, that have been published in "Ostwalds grosser Farbenatlas" or by means of a colorimeter after separating chlorophylls from xanthophylls on WILLSTAETTERS method. The results of this comparison were:

	Ostwald	Colorimeter	
		Chlorophylls	Xanthophylls
Typica	92.1g—ng	100.0	100.0
Subtypica	92.1e—ne	98.3	99.0
Semichlorina	96.1e	66.9	71.5
Chlorina	00.1e—ne	45.3	47.8

To these factors, all of which produce plain-coloured phaenotypes, a factor *V* for variegation may be added. It has appeared that this factor exerts its influence on *subtypica*- and on *semichlorina*-colours only; phaenotypically it does not appear in *A*-plants, though genotypically it may be present; neither can its presence be observed in *C*<sub>1</sub>-plants. This

type of variegation produces plants with chlorina-coloured leaves, in which spots of subtypica or semichlorina are dispersed. In many cases these variegated plants bear one or more stems, which have plain green leaves only, thus allowing an exact determination of the green colour. First this factor for variegation has been found in strain 4b; a number of crosses between A-types and C-plants further have led to the conclusion that the V-factor is present also in the typica-coloured strains 2, 3b, 11 and 14.

The results of some crosses, in which this factor for variegation was involved, have been summarized in table 1. From these data it may be stated that:

10. The factor *A* is dominant to *a* (typica to non-typica); *C*<sub>3</sub> is dominant to *C*<sub>2</sub>, *C*<sub>2</sub> to *C*<sub>1</sub> and *C*<sub>1</sub> to *c*; *V* is dominant to *v* (variegata to plaingreen, non-typica). The factors *A*, (*C*<sub>3</sub>-*C*<sub>2</sub>-*C*<sub>1</sub>-*c*) and *V* do segregate independently from each other.

20. Cross 69 (genotype of *F*<sub>1</sub>: *AaC*<sub>3</sub>*C*<sub>3</sub>*VV*) should segregate according to 3 typicae (*AC*<sub>3</sub>*V*) : 1 variegated (*aC*<sub>3</sub>*V*); this has been ascertained.

30. Crosses 2, 8, 50 and 87 (genotype of *F*<sub>1</sub>: *AaC*<sub>3</sub>*cVv*) should segregate according to 48 typicae (*AC*<sub>3</sub>*V* and *AC*<sub>3</sub>*v*) : 9 variegatae (*aC*<sub>3</sub>*V*) : 3 other greens (*aC*<sub>3</sub>*v*) : 4 albinae (*acV* and *acv*). No conclusive deviations have been found.

40. Crosses 7, 7a, 48, 55 and 56 (genotype of *F*<sub>1</sub>: *AaC*<sub>3</sub>*C*<sub>3</sub>*Vv* or *AaC*<sub>3</sub>*C*<sub>2</sub>*Vv*) should produce segregations into 12 typicae (*AC*<sub>3</sub>*V* or *AC*<sub>2</sub>*V* and *AC*<sub>3</sub>*v* or *AC*<sub>2</sub>*v*) : 3 variegatae (*aC*<sub>3</sub>*V* or *aC*<sub>2</sub>*V*) : 1 other green (*aC*<sub>3</sub>*v* or *aC*<sub>2</sub>*v*). This expectation has been affirmed.

50. Crosses 46, 46a, 47, 47a (genotypes of *F*<sub>1</sub>: *aaC*<sub>3</sub>*C*<sub>3</sub>*Vv* or *aaC*<sub>3</sub>*C*<sub>2</sub>*Vv*) should segregate into 3 variegatae (*aC*<sub>3</sub>*V* or *aC*<sub>2</sub>*V*) : 1 plain green (*aC*<sub>3</sub>*v* or *aC*<sub>2</sub>*v*). Here the deviations from the expectations are too large; the total of these crosses segregated into 415 variegatae : 36 plain-green individuals, thus giving *D:m* = 8.66. Some additional cause must have disturbed the regular segregation of factors.

60. This disturbing cause may be found in some part played by the plasm of the *F*<sub>1</sub>-plant. Crosses 43 and 43a produced two genotypes of *F*<sub>1</sub>-plants, owing to the heterozygous *Aaccvv*-nature of one of the parents. Some of these *F*<sub>1</sub>-plants possessed the genotype *AaC*<sub>3</sub>*cVv* and the typica-phaenotype and here the segregations agreed with the expectation on mendelian lines; in *F*<sub>2</sub> a segregation into 154 typicae : 27 variegatae : 7 subtypicae : 9 albinae has been stated (48:9:3:4). In the other *F*<sub>1</sub>-plants (genotype *aaC*<sub>3</sub>*cVv*; phaenotype variegated) the segregation again showed to be abnormal: 80 variegatae : 5 subtypicae : 24 albinae have been found, in which the variegatae-subtypicae-ratio deviates considerably from the theoretical proportions 9:3:4 (*D:m* for each of the crosses about 2.5; for both crosses combined about 3.7).

The above seems to lead to this preliminary conclusion:

In *F*<sub>1</sub>-plants which have the typica-phaenotype the segregation of the

*V*-factor corresponds with the expectations. In  $F_2$ -generations produced by phaenotypically variegated  $F_1$ -plants however, there is a considerable excess of variegated plants, combined with a deficiency of plain-green (subtypica or semichlorina) individuals.

A further view on the cause of this abnormal segregation may be obtained by considering the data which have been produced in six generations of descendants from one variegated individual by selfing (table 2). The genotypical formula of this individual has been ascertained to be  $aaC_3C_1Vv$ , thus being heterozygous for subtypica-chlorina and for the variegata-factor.

A. Variegata-parents from variegata-grandparents may give a uniform variegated offspring ( $C_3C_3VV$ ) or their offspring may segregate into variegated + variegated with green stems + subtypica + chlorina ( $C_3cVv$ ) or into variegated + variegated with green stems + subtypica ( $C_3C_3Vv$ ) or into variegated + chlorina ( $C_3cVV$ ). A strong deficiency of subtypica-individuals has been found.

B. Variegated parents which came from subtypica-grandparents (cf. sub C) segregate into var. + var. g.s. + subt. + chl. or into var. + var. g.s. + subt.; constant variegated plants or segregations var. : chl. never have been observed.

C. Subtypica-plants from variegated grandparents, segregate in two ways only : var. + var. g.s. + subt. + chl. or var. + var. g.s. + subt. No other segregations have been observed.

D. Subtypica-plants from subtypica-grandparents produce a constant subtypica-offspring or they segregate into subtypica : chlorina only.

E. Offspring from variegated stems on variegated plants with green stems behave in quite the same way like the parents mentioned sub B, irrespectively as to their origin from variegated or from green grandparents. Offspring from subtypica-stems on the same plants behave like the plants mentioned sub C.

From these data the following conclusions may be drawn :

10. The segregation (variegata + subtypica) : chlorina is in accordance with a 3:1-expectation (totals found 3774:1113), though the number of chlorina-plants is too small as a result of the deficiency in germination-capacity for seeds of the chlorina-type when compared with green individuals.

20. The subtypica-individuals which spring from variegated parents do not represent homozygous recessive  $vv$ -individuals, but they possess the dominant factor  $V$ ; their genotype thus being  $Vv$ , which is entirely disguised by a change into phaenotypically plain-coloured subtypica-individuals.

30. Variegated stems and subtypica-stems on the same plants are found on heterozygous  $Vv$ -individuals only; genotypically they are identical.

40. The proportions of the various groups of offspring are regulated by the type of plasm in which the offspring is being formed. In variegated

TABLE 1. INHERITANCE OF THE VARIEGATA-CHARACTER IN CROSSES.

Cr.	Parents	Genotype		Phenotype		nF <sub>2</sub>			Segregations			Theoretical proportions			D. m				
		Mother	Father	F <sub>1</sub>	typica	362	278	84	—	—	3:1	+0.79	-0.79	—	—	—	—		
69	3b $\times$ 4b	AC <sub>3</sub> V	aC <sub>3</sub> V	typica	362	278	84	—	—	48:9:3:4	-1.36	+0.50	+0.40	+1.29					
2	2 $\times$ 4	AcV	aC <sub>3</sub> V	typica	189	134	29	10	16	48:9:3:4	-0.13	-0.01	-0.24	+0.45					
8	4 $\times$ 14	aC <sub>3</sub> V	AcV	typica	185	138	26	8	13	48:9:3:4	+1.21	-0.35	-0.53	-1.16					
50	4b $\times$ 17	aC <sub>3</sub> V	AcV	typica	227	178	30	9	10	48:9:3:4	+1.09	-0.18	-0.78	-1.00					
87	4b $\times$ 17b	aC <sub>3</sub> V	AcV	typica	198	155	27	7	9	48:9:3:4	+0.45	-0.03	-0.55	-0.28					
		Total			799	605	112	34	48	48:9:3:4	+0.45	-0.03	-0.55	-0.28					
7	4 $\times$ 11	aC <sub>3</sub> V	AC <sub>2</sub> V	typica	154	119	25	10	—	12:3:1	+0.64	-0.78	+0.13	—					
7a	11 $\times$ 4	AC <sub>2</sub> V	aC <sub>3</sub> V	typica	165	122	31	12	—	12:3:1	-0.32	+0.01	+0.54	—					
48	4b $\times$ 13	aC <sub>3</sub> V	AC <sub>2</sub> V	typica	122	94	19	9	—	12:3:1	+0.52	-0.90	+0.51	—					
55	4b $\times$ 8	aC <sub>3</sub> V	AC <sub>3</sub> V	typica	148	114	26	8	—	12:3:1	+0.56	-0.37	-0.41	—					
56	6 $\times$ 4b	AC <sub>3</sub> V	aC <sub>3</sub> V	typica	151	116	28	7	—	12:3:1	+0.52	-0.07	-0.81	—					
		Total			740	565	129	46	—	12:3:1	+0.85	-0.92	-0.37	—					
46	4 $\times$ 4b	aC <sub>3</sub> V	aC <sub>3</sub> V	variegata	153	—	142	11	—	3:1	—	+5.14	-5.14	—					
46a	4b $\times$ 4	aC <sub>3</sub> V	AC <sub>2</sub> V	variegata	79	—	73	6	—	3:1	—	+3.62	-3.62	—					
47	4a $\times$ 4b	aC <sub>2</sub> V	aC <sub>3</sub> V	variegata	111	—	102	9	—	3:1	—	+4.09	-4.09	—					
47a	4b $\times$ 4a	aC <sub>3</sub> V	aC <sub>2</sub> V	variegata	108	—	98	10	—	3:1	—	+3.85	-3.85	—					
		Total			451	—	415	36	—	3:1	—	+8.66	-8.66	—					
43	1a $\times$ 4b	AcV	AC <sub>3</sub> V	typica	131	103	16	5	7	48:9:3:4	+0.98	-0.64	-0.47	-0.44					
		acv	aC <sub>3</sub> V	variegata	61	—	44	3	14	9:3:4	—	+2.50	-2.38	-0.36					
43a	4b $\times$ 1a	aC <sub>3</sub> V	AcV	typica	66	51	11	2	2	48:9:3:4	+0.27	+0.60	-0.64	-1.14					
		aC <sub>3</sub> V	acv	variegata	48	—	36	2	10	9:3:4	—	+2.03	-2.03	-2.55	-1.17				

TABLE 2. *Summarized offspring from one variegated plant by selfing.*

## A. Offspring from variegated plants from variegated grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Gen.	Var.	Chl.
D 2	14	1	1	5	D 2	19	1	1	D 2	57	18
D 2	67	5	4	15	D 2	13	1	—	D 3	17	3
D 3	62	8	10	21	D 3	171	21	17	D 3	227	63
D 4	219	27	20	81	D 3	69	9	12	D 4	116	35
D 6	217	33	19	79	D 4	327	41	32	D 4	167	48
Tot.	579	74	54	201	D 4	216	24	21	D 6	315	93
Besides a number of constant variegated plants from D1 on have been obtained.											
					D 4	143	17	15			
					D 6	311	37	29			
					D 6	173	21	17			
					D 6	123	13	19			
					Tot.	1565	185	163	Tot.	899	260

## B. Offspring from variegated plants from subtypica-grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.
D 6	269	17	29	98	D 4	101	11	9
					D 6	196	17	12
					D 6	439	62	93
					D 6	399	55	43
Tot.	269	17	29	98	Tot.	1135	145	157

## C. Offspring from subtypica-plants from variegated grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.
D 4	17	13	34	26	D 3	10	4	17
D 6	136	31	181	112	D 3	11	6	19
					D 4	71	19	111
					D 4	81	13	119
					D 4	9	7	19
					D 6	97	17	118
					D 6	73	19	103
					D 6	83	9	99
Tot.	153	44	215	138	Tot.	435	94	605

TABLE 2 (Continued). *Summarized offspring from one variegated plant by selfing.*

## D. Offspring from subtypica-plants from subtypica-grandparents.

Gen.	Subt.	Chl.	Gen.	Subt.
D 6	327	94	D 4	309
			D 5	387
			D 6	927
			D 6	73
			D 6	229
Tot.	327	94	Tot.	1925

## E. 1. Offspring from variegated stems on variegated plants with subtypica-stems from variegated grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.
D 4	17	4	5	11	D 3	6	1	1
D 5	171	32	39	72	D 4	141	16	9
D 6	147	12	25	57	D 4	49	6	10
					D 4	15	2	4
					D 5	533	57	61
					D 6	613	48	69
					D 5	119	15	23
					D 6	219	9	21
					D 6	183	21	17
Tot.	335	48	69	140	Tot.	1878	165	215

## E. 2. Offspring from subtypica-stems on variegated plants with subtypica-stems from variegated grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.
D 4	13	9	25	17	D 3	5	2	10
D 5	71	16	93	48	D 4	83	12	103
D 6	62	17	81	50	D 4	18	12	33
					D 4	10	8	21
					D 5	279	39	387
					D 6	391	68	467
					D 5	61	16	73
					D 6	121	49	173
					D 6	103	27	119
Tot.	146	42	199	115	Tot.	1071	233	1386

TABLE 2 (Continued). *Summarized offspring from one variegated plant by selfing.*

E. 3. Offspring from variegated stems on variegated plants with subtypica-stems from subtypica-grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var.g.s.	Subt.
D 6	119	7	8	38	D 4	47	5	8
					D 6	77	5	11
					D 6	431	44	50
					D 6	75	5	10
Tot.	119	7	8	38	Tot.	630	59	79

E. 4. Offspring from subtypica-stems on variegated plants with subtypica-stems from subtypica-grandparents.

Gen.	Var.	Var. g.s.	Subt.	Chl.	Gen.	Var.	Var.g.s.	Subt.
D 6	53	14	74	29	D 4	21	13	42
					D 6	49	17	74
					D 6	253	49	331
					D 6	33	8	47
Tot.	53	14	74	29	Tot.	356	87	494

plasm almost all descendants have the variegated type with a minority of phaenotypically subtypica-individuals, whose genotype however is variegated. In subtypica-plasm two genotypical groups of offspring are born: one group of heterozygous variegated plants and one group of real subtypica-individuals; the ratios of both groups being about 1:1 with a slight excess of subtypicae (totals 2720 variegatae : 2973 subtypicae).

Thus the main conclusion from the above may be this one:

*Plants which are heterozygous for the V-factor ( $Vv$ ) in their segregation depend upon the type of plasm in this way:*

*In typica-plasm the segregation is quite regular into 1  $VV$  : 2  $Vv$  : 1  $vv$ .*

*In variegata-plasm in one of the sexes those gametes that carry the recessive  $v$ -factor are discarded, the result being a permanent back-cross between  $VV$  and  $Vv$  and an apparent constant inheritance of the variegata-character, a number of phaenotypical subtypica-plants excepted.*

*In subtypica-plasm those gametes that carry the dominant V-factor are eliminated in one of the sexes, thus producing a permanent  $Vv$  :  $vv$ -segregation according to an 1 : 1-ratio.*

It is to be regretted that no back-crosses between  $Vv$ -individuals and  $vv$ -plants were available so that the question in what sex this elimination happens, remains undecided. Owing to technical difficulties, the obtainment of a sufficient number of offspring from such backcrosses would have caused a good deal of trouble.

**Biochemistry. — The conditions of activation of washed zymin, III.** By  
A. A. STHEEMAN. (Communicated by Prof. A. J. KLUYVER.)

(Communicated at the meeting of November 28, 1931.)

I.

In previous communications<sup>1)</sup>, dealing with the conditions of reactivation of washed zymin it has been described how by washing the zymin with water several stages of inactivation of the zymase system may be obtained. Further it was stated that these stages of inactivation can be distinguished from each other sharply by investigating which of the known reactivating principles of alcoholic fermentation are able to give rise to a reactivating effect.

In the second communication it has been demonstrated that the occurrence in the fermenting medium of a suitable hydrogen-accepting substance along with hexosebiphosphate and VON EULER's principle, always sufficed to substitute the boiled washing as reactivating principle<sup>2)</sup>. It was also made clear that in this mixture of substances the reactivating effect of hexosebiphosphate may be replaced by that of a large amount of VON EULER's principle, but that the reversal is not at all the case. Therefore it is also possible to substitute the boiled washings by large amounts of E.P. along with a suitable hydrogen acceptor.

In a recent communication E. AUHAGEN<sup>3)</sup> describes the results of experiments with dried yeast (Trockenhefe), which was washed (with 0.2 mol. phosphatebuffer ph. 7, 7—7, 8) to such an extent, that the addition of anorganic phosphate along with hexosebiphosphate, a magnesium salt and VON EULER's principle did no more suffice to reactivate the inactivated zymase system. When however besides this mixture of substances "Kochsaft" was also added, reactivation of the washed zymase-system could be observed.

From these observations AUHAGEN concludes that the reactivating effect of this addition of "Kochsaft" has to be explained by the occurrence in the "Kochsaft" of another unknown reactivating principle which is designated by him as "Co-zymase II".

There would be no objection to accept the existence of another until now unknown activating principle of alcoholic fermentation, if AUHAGEN

<sup>1)</sup> Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, **32**, 426 (1929); **33**, 889 (1930).

<sup>2)</sup> In all these experiments a sufficient amount of magnesium always remains in the washed zymin.

<sup>3)</sup> E. AUHAGEN, Naturwissenschaften, **19**, 916 (1931).

had only shown, that the addition of one or more of the already known activators did not suffice to reactivate his zymase-system.

More especially one would have expected, that AUHAGEN should have given attention to the fact, already demonstrated many years ago by HARDEN and by NEUBERG and on which much stress has been laid in my previous communications, that incidentally inactivated zymase systems could be reactivated by the addition of a hydrogen acceptor like acetaldehyde or pyruvates (along with potassium ions). However AUHAGEN does not seem to have done any experiments in this direction.

This is the more remarkable, since in my second communication on the subject mention was made of the socalled third stage of inactivation of the zymin, for which it was proved, that the simple addition of hexosebiphosphate did not reactivate the system, whereas reactivation did occur, when an extract of zymin guaranteed to be free from EULER's principle was added as well<sup>1)</sup>. For the activator present in this extract of zymin I was able to show, that it could be substituted by hydrogen acceptors like acetaldehyde or methylene blue. In this way the indispensability of a suitable hydrogen accepting substance in a medium in which alcoholic fermentation occurs — as already assumed by HARDEN (1917) — was clearly demonstrated.

Under these circumstances it was highly probable that in the experiments reported by AUHAGEN the inactivation of his zymasesystem had to be ascribed to the absence of a suitable hydrogen acceptor in the medium.

Now indeed it proved to be possible to reactivate zymin, washed with phosphate buffer (pH 7.70) till it would no longer ferment glucose, even after addition of potassium phosphate together with hexosebiphosphate and VON EULER's principle and magnesium chloride by simply adding acetaldehyde or methylene blue or the boiled washings or "Kochsaft", or the protein solution made from washed zymin as mentioned above.

## II.

### *Experimental.*

To inactivate the zymin, 6 grams of zymin, obtained from baker yeast, ("koningsgist") were washed one time with 50 cc. water for 10 minutes (to remove the acid phosphates) and twice with 50 cc. of AUHAGEN's phosphate buffer (0,2 mol. pH 7.70). Although with zymin the washing with water is as effective, in these experiments AUHAGEN's method of washing was adhered to.

For the fermentation experiments the quantitative apparatus according to VAN ITERSON—KLUYVER was used again.

The phosphate solutions used in the experiments was a mixture of 5/12

<sup>1)</sup> This guarantee was obtained in this way that the extract was prepared from washed zymin, which was proved to be in its *fourth* stage of inactivation.

mol.  $K_2HPO_4$  and  $1/12$  mol.  $KH_2PO_4$  made up to 1 litre with water. The protein solution was made from the zymin washed till it contained no more VON EULER's principle (fourth stage of inactivation) according to the method described earlier. The "Kochsaft" was obtained by boiling 10 grams of baker yeast with 5 cc. water for two minutes; and removing the residue by centrifuge. The two last mentioned solutions were saturated with carbon dioxycide at the temperature of the experiment ( $26^\circ C.$ ).

All mixtures used in the experiments were saturated with toluene.

### A.

The first set of experiments shows conclusively that a zymin washed until glucose is no more fermented, even when hexosebiphosphate and VON EULER's principle together with magnesiumchloride and potassium-phosphate also occur in the fermenting medium, may be reactivated by the simple addition of acetaldehyde.

6 grams of zymin were once washed with water for 10 minutes and twice with phosphate buffer (pH 7.70) for 15 minutes. After having been centrifuged the final zymin residue was suspended in water and made up to 24 cc. In each experiment 1,5 cc. of this suspension (0.375 gram of zymin) were added to the solutions mentioned below and the mixture made up with water to 5,1 cc. One cc. of each of these mixtures was introduced into the fermentation apparatus.

One cc. of the solution of VON EULER's principle (E.P.) contained 2 mgrs. of this substance.

The hexosebiphosphate solution used contained 5 mgrs. of organic P. per cc.

Besides 0.25 gr. of glucose, 2 mgrs. of  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  and 1 cc. 0.5 M potassium phosphate solution, the mixtures contained in:

- Exp. 1. 0.5 cc. Na-hexosebiphosphate + 0.5 cc. acetaldehyde (1%).
- Exp. 2. 0.5 cc. Na-hexosebiphosphate + 0.5 cc. acetaldehyde + 0.5 cc. E.P.
- Exp. 3. 0.5 cc. acetaldehyde + 0.5 cc. E.P.
- Exp. 4. 0.5 cc. Na-hexosebiphosphate + 0.5 cc. E.P.
- Exp. 5. 0.5 cc. E.P.

TABLE A.

Time in hours	Evolution of $CO_2$ in cc. at atmospheric pressure.				
	Number of experiment.				
	1	2	3	4	5
1	—	0.4	—	—	—
4		3.6	—	—	—
18	—	9.7	—	—	—
20	—	10.0	—	—	—
48	—	11.0	—	—	—

Experiments 2 and 4 prove clearly that a zymase-system washed until the stage of inactivation is reached, which was also attained in AUHAGEN's experiments, may be reactivated by acetaldehyde.

### B.

The following set of experiments demonstrates that in the stage of inactivation circumscribed above reactivation does not only occur by the addition of "Kochsaft", but as well by that of the boiled washings, of acetaldehyde, of methylenblue or of the proteinsolution mentioned above.

The arrangement of this set of experiments was performed in quite the same manner as described under A.

Besides 0.25 gr. of glucose, 2 mgrs. of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  and 0.5 cc. of the Na-hexosebiphosphate solution, the solution contained in:

Exp. 1. 1 cc. K phosphate 0.5 M + 0.5 cc. acetaldehyde (1%).  
 Exp. 2. 1 cc. K phosphate 0.5 M + 0.5 cc. acetaldehyde + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 3. 1 cc. K phosphate 0.5 M + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 4. 1 cc. K phosphate 0.5 M + 1 cc. methylene blue (sol. sat.) + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 5. 0.25 cc. K phosphate 0.5 M + 1 cc. proteinsol. + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 6. 0.25 cc. K phosphate 0.5 M + 2 cc. boiled washings (conc. 10 times)  
 ||||| + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 7. 0.25 cc. K phosphate 0.5 M + 2 cc. "Kochsaft" + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 8. 1 cc. Na phosphate 0.5 M + 0.5 cc. acetaldehyde (1%) + 0.5 cc. E.P.  
 Exp. 9. 0.5 cc. K phosphate 0.5 M + 3 cc. "Kochsaft".<sup>1)</sup>

TABLE B.

After 20 hours.	Evolution of $CO_2$ in cc. at atmospheric pressure								
	Number of experiment								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	—	9.7	—	6.4	8.5	11.6	11.2	—	8.9

### SUMMARY.

These experiments show once more that VON EULER's principle is unable to reactivate an inactivated zymase system unless at the same time a suitable hydrogen accepting substance occurs in the medium. It was proved that either methylene blue, or acetaldehyde, or "Kochsaft", or the boiled washings, or a protein solution free from VON EULER's principle, can act as such.

Since in these experiments the same method of inactivation was used as described by AUHAGEN, it may be concluded, that the supposedly new activator, named by this author "Co-Zymase II", is nothing but a hydrogen acceptor naturally present in yeast, the occurrence of which was already proved long ago by several investigators.

<sup>1)</sup> In exp. 9, besides glucose only anorganic phosphate was added.